



Rhéologie des matériaux pâteux : vers un continuum des régimes solide et liquide. Application aux boues résiduaires

Justine Quignon-Tosoni

► To cite this version:

Justine Quignon-Tosoni. Rhéologie des matériaux pâteux : vers un continuum des régimes solide et liquide. Application aux boues résiduaires. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2015. Français. NNT : 2015CLF22629 . tel-01330764

HAL Id: tel-01330764

<https://theses.hal.science/tel-01330764>

Submitted on 13 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° D'ORDRE : D.U. : 2629
E.D.S.P.I.C. : 725

UNIVERSITE BLAISE PASCAL – CLERMONT II
ECOLE DOCTORALE
SCIENCES POUR L'INGENIEUR DE CLERMONT-FERRAND

THESE
Présentée par
JUSTINE TOSONI
pour obtenir le grade de
DOCTEUR D'UNIVERSITE
SPECIALITE : Génie des procédés

Rhéologie des matériaux pâteux : vers un continuum des régimes solide et liquide.
Application aux boues résiduaire.

Soutenue publiquement le 03 décembre 2015 devant le jury :

Guillaume Ovarlez

Directeur de Recherche, Université de Bordeaux, Président

Christophe Lanos

Professeur des Universités, IUT de Rennes, Rapporteur

Nicolas Roussel

Directeur de Recherche, Laboratoire Navier, Rapporteur

Guy de la Valle

Ingénieur de Recherche, INRA de Nantes, Examineur

Sofiane Amziane

Professeur des Universités, Polytech' Clermont-Ferrand, Directeur de thèse

Jean-Christophe Baudez

Ingénieur Divisionnaire de l'Agriculture et de l'Environnement, IRSTEA, Directeur et encadrant de thèse

A Gabin ...

Remerciements

Ces travaux de thèse n'auraient pas été possibles sans la contribution de nombreuses personnes. Ainsi, en un mot :

A Jean-Christophe et Sofiane, pour avoir dirigé ces travaux de thèse, pour avoir joué les « garde-fous » pendant ces 3 ans de thèse, et pour leurs nombreux conseils,

A Guillaume Ovarlez, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse, et pour son humour qui m'ont mise à l'aise pendant la soutenance,

A Christophe Lanos et Nicolas Roussel, pour avoir accepté de rapporter ces travaux de thèse,

A Guy Della Valle, pour avoir accepté de prendre part à la soutenance de thèse en tant qu'examineur,

A Jan Vermant et Thomas Schweizer, pour m'avoir accueillie à Zürich et pour m'avoir fait découvrir la superposition orthogonale,

Aux collègues de Montoldre, pour les bons moments passés ensemble, pour leur soutien et leurs coups de main, chacun dans leur spécialité,

A ma famille, pour leur soutien et pour avoir écouté mon charabia pendant 3 ans et avoir essayé de comprendre (comment ça, élasto-viscoplastique est un mot barbare ??),

A Julian, pour avoir supporté mes doutes et mes humeurs (ah, les hormones !), et parce qu'à deux c'est plus facile,

Merci !

Résumé

Dans un contexte d'augmentation constante des volumes de boues d'épuration à traiter, l'optimisation du traitement des boues est un enjeu primordial. Les étapes de traitement, et de transport mettent en jeu des écoulements qu'il est nécessaire de comprendre et de prédire afin, par exemple, de pour pouvoir estimer les pertes de charges en conduite ou bien pour dimensionner les installations de pompage.

D'un point de vue physique, les boues peuvent être considérées comme une suspension de particules dans un gel suspendant. Ainsi, le comportement rhéologique des boues d'épuration présente des similitudes importantes avec les suspensions colloïdales et les gels polymériques.

Ces trois types de matériaux, i.e. les boues d'épuration, les gels colloïdaux et les suspensions polymériques, présentent un comportement rhéologique complexe dépendant du temps et de la sollicitation imposée. Ils présentent un comportement dual, solide aux contraintes faibles, et liquide pour des contraintes élevées. La transition solide-liquide est généralement modélisée par la définition d'un seuil de contrainte ou de déformation, supposé séparer les régimes solide et liquide. Cependant, cette notion de seuil suppose une transition abrupte, et s'oppose aux observations expérimentales qui mettent en évidence une transition continue et progressive.

L'étude de la littérature a permis de mettre en évidence une nécessité d'améliorer la compréhension et la modélisation du phénomène de transition solide-liquide. De plus, il est nécessaire d'unifier la description des régimes solide et liquide sous un même modèle, afin de mettre en lien une continuité mathématique avec le caractère continu et progressif du phénomène physique modélisé.

Une analyse des résultats disponibles dans la littérature nous a permis de construire un modèle mathématique unique pour décrire le comportement solide et le comportement liquide des matériaux étudiés. Les hypothèses posées à partir de la littérature pour construire ce modèle ont ensuite été validées expérimentalement. Le modèle proposé est basé sur la décomposition de la complaisance du matériau en la somme d'une contribution solide et d'une contribution liquide, dépendant du temps, de la sollicitation appliquée et de l'histoire du matériau.

Ce modèle permet une description commune des comportements solides et liquides du matériau, en tenant compte de l'existence d'une élasticité résiduelle γ compris pour des contraintes élevées, et d'une dissipation visqueuse faible pour les contraintes faibles, conformément aux résultats expérimentaux.

Ces travaux de thèse ont permis de mettre en évidence le fait que le mécanisme de transition solide-liquide était piloté non pas par la contrainte ou par la déformation, mais par la complaisance du matériau. De plus, ils ont permis d'ouvrir la voie à une nouvelle manière d'appréhender la thixotropie et la transition solide-liquide des matériaux pâteux. En effet, le comportement d'un matériau pâteux est piloté par deux paramètres : un module élastique plateau correspondant à un état totalement structuré, et une viscosité infinie correspondant à un état totalement déstructuré. Ces paramètres intrinsèques au matériau sont alors pondérés par des évolutions de la microstructure, menant à une compétition entre les effets élastiques et les effets visqueux. Ainsi, la différence entre un comportement de type loi de puissance et un comportement de type loi de puissance à seuil peut être expliquée simplement par l'apparition d'effets élastiques non négligeables.

Mots-clés : Rhéologie des matériaux pâteux, Transition solide-liquide, Modélisation mathématique, Elasticité résiduelle, Dissipation visqueuse

Abstract

In a context of constant increasing volumes of wastewater treatment sludge, optimizing the treatment of sludge appears to be crucial. Each step of treatment and transportation involves flows. It appears necessary to understand and predict these flows in order, for example, to estimate pressure drops in pipes or to size properly pumping facilities.

In a physical point of view, sludge can be considered as a suspension of particles in a gel. Thus, its rheological behaviour presents significant similarities to that of colloidal suspensions of polymeric gels.

These three types of materials, i.e. wastewater treatment sludge, colloidal suspensions and polymeric gels, present a complex rheological behaviour which depend on both time and the applied solicitation. They exhibit a dual behaviour, solid at low shear stresses, and liquid when the applied shear stress is high. The solid-liquid behaviour is generally modelled by defining a critical shear stress or a critical strain, supposed to be the limit between the solid and liquid regimes. Nevertheless, this concept implies an abrupt transition, unlike experimental observations showing a continuous and progressive transition.

The study of the literature permitted to highlight the need to improve the understanding and modelling of the solid-liquid transition. Moreover, it appears necessary to unify the description of the solid and liquid regime in a unique model, in order to link a mathematical continuity with the continuous and progressive nature of the physical phenomenon to model.

The study of the results available in the literature permitted us to build a unique mathematical model to describe both the solid behaviour and the liquid behaviour of the studied materials. The assumptions made from the literature results have thus been experimentally validated. The proposed model is based on the decomposition of the compliance of the material in the sum of a solid contribution and a liquid contribution, depending on time, the applied solicitation and the story of the material.

This model permits a unique description of solid and liquid regimes of the material, taking into account the existence of a residual elasticity at high shear stresses, and a viscous dissipation for low shear stresses, in accordance with experimental results.

This work permitted to highlight the fact that the solid-liquid transition mechanism is controlled by the compliance of the material, and not the shear stress or the strain. Moreover, it opened the way to a new way of understanding the thixotropy and the solid-liquid transition of pasty materials. Thus, the behaviour of a pasty material is controlled by two parameters: a plateau elastic modulus corresponding to a totally structured state, and an infinite viscosity corresponding to a totally destructured state. These parameters intrinsic to the material are pondered by the evolutions of the microstructure, leading to a competition between elastic and viscous effects. Thus, the difference between the power law behaviour and the Herschel-Bulkley behaviour can be simply explained by the apparition of elastic effects that can't be neglected.

Mots-Clés : Rheology of pasty materials, Solid-liquid transition, Mathematical modelling, Residual elasticity, Viscous dissipation

Table des matières

Résumé.....	1
Abstract.....	2
Table des matières.....	3
Chapitre I : Contexte et problématique	7
Chapitre II : Etude bibliographique	11
1. Quelques notions de rhéologie des fluides complexes	13
1.1 Modélisation des fluides sans seuils	15
1.2 Modélisation des fluides à seuil	16
1.3 Mémoire et dépendance temporelle	18
2. Rhéologie des boues d'épuration	20
2.1 Généralités sur le comportement rhéologique des boues	20
2.2 Modèles actuels décrivant le comportement rhéologique des boues	21
2.3 Etude de la transition solide-liquide des boues	26
2.4 Bilan sur la problématique des boues	30
3. Rhéologie des gels de Carbopol	32
3.1 Modélisation courante du comportement rhéologique du carbopol.....	33
3.2 Résultats expérimentaux sur le comportement du gel de Carbopol : vers une remise en question de la notion de contrainte seuil	33
4. Rhéologie des suspensions colloïdales	40
4.1 Caractérisation de la transition solide-liquide	41
4.2 Etude de la thixotropie du matériau	44
5. Bilan sur la complexité du comportement rhéologique de ces matériaux et analyse critique des modèles associés	49
5.1 Discussion autour de la notion de seuil	49
5.2 Origine des comportements rhéologiques complexes	53
5.3 Analyse critique des modèles actuels	59
6. Méthodes de caractérisation des évolutions temporelles et microscopiques et macroscopiques du matériau et de la transition solide-liquide	63
6.1 Mesure de la boucle d'hystérésis.....	64
6.2 Saut de gradient de vitesse	67
6.3 Rhéométrie par superposition d'un signal oscillant à un signal continu	68

6.4 Mesures dynamiques à amplitude de gradient de cisaillement constant	70
6.5 Méthode de reconstruction du profil des vitesses et des déformations	71
7. Conclusion de l'étude bibliographique	71
8. Références	73
Chapitre III : Vers une modélisation unifiée des régimes solide et liquide	81
1. Les bases du modèle	83
1.1 Forme générale du modèle	83
1.2 Quelques exemples de comportement pris en compte par le modèle	85
1.3 Bilan sur la forme générale du modèle	97
2. Détermination des évolutions de la contribution solide	97
2.1 Evolutions dans le temps de cisaillement	97
2.2 Prise en compte de l'effet du temps de repos	99
2.3 Evolution du module élastique avec la contrainte.....	102
3. Détermination des évolutions de la contribution liquide.....	103
4. Analyse des prédictions faites par ce modèle	106
4.1 Cas d'une contrainte faible : réponse du modèle en régime solide	107
4.2 Cas d'une contrainte élevée : réponse du modèle en régime liquide	110
4.3 Cas d'une contrainte intermédiaire : prédiction de la transition solide-liquide	112
5. Bilan	115
6. Références	117
Chapitre IV : Validation expérimentale du modèle proposé	119
1. Matériaux et méthodes expérimentales	121
1.1 Méthode de préparation des échantillons.....	121
1.2 Dispositif expérimental	122
1.3 Phénomènes perturbant les mesures	123
2. Validation du modèle proposé sur le gel de Carbopol.....	124
2.1 Validation de la forme générale du modèle.....	124
2.2 Détermination de la contribution solide	131
2.3 Etude de la contribution liquide.....	136
2.4 Bilan sur la modélisation du gel de Carbopol.....	139
3. Modélisation de la suspension de bentonite : prise en compte du temps de repos	144
3.1 Impact du temps de repos sur le comportement solide	146
3.2 Impact du temps de repos sur le comportement liquide	149
3.3 Bilan et application aux boues	153

4. Références	154
Chapitre V : Discussion et conclusion	157

Chapitre I : Contexte et problématique

Les boues d'épuration sont les résidus du traitement des eaux usées. La production annuelle de ce déchet atteint en moyenne de 15kg de matière sèche par habitant en France [ADEME], ce qui représente plus de 1 million de tonnes de matières sèches à l'échelle nationale en 2012, et cette production est en constante augmentation (+30% entre 2000 et 2008). Le traitement des boues est donc une étape clé du procédé de traitement des eaux usées, qui représente 50 à 60% des coûts totaux relatifs au traitement des eaux usées [Novak, 2006]. Une voie prometteuse dans le traitement des boues est la production d'énergie renouvelable à partir de ce déchet, notamment par méthanisation ou incinération.

Les boues sont produites sous forme de boues liquides contenant environ 99% d'eau en sortie de clarificateur. La tendance consiste à traiter des boues de plus en plus concentrées, obtenues par obtenues après déshydratation mécanique [Eshtiaghi, Markis, et al., 2013], afin de réduire les volumes de boues à traiter.

Dans le cas de la méthanisation par exemple, le procédé nécessite le pompage et le transport des boues jusqu'à la cuve de méthanisation. Elles subissent alors un cisaillement d'intensité élevée. De plus, il a été mis en évidence une nécessité de mettre en place un brassage et une recirculation des boues dans la cuve pour améliorer la production de biogaz [Sperry, 1959].

Toutes ces étapes de traitement, de pompage et de transport en conduite, mettent en jeu des écoulements qu'il est nécessaire de comprendre et de maîtriser puisqu'ils jouent un rôle important dans le dimensionnement des installations. Par exemple, la détermination des pertes de charge dans les conduites, ou le choix des caractéristiques des pompes, nécessitent de connaître le comportement rhéologique du matériau ([Slatter, 1997],[Slatter, 2001]).

Cependant, la caractérisation et la prédiction du comportement rhéologique des boues d'épuration est difficile en raison de la complexité et de la variabilité de leur comportement en écoulement [Lotito and Lotito, 2014]. En effet, les boues pâteuses sont un fluide non-Newtonien à seuil. Leur comportement au repos ou sous faible contrainte s'apparente à celui d'un solide viscoélastique, mais l'application d'un cisaillement suffisamment intense permet leur mise en écoulement.

Ainsi, on définit généralement une contrainte critique τ_c en dessous de laquelle le matériau se comporte comme un matériau solide viscoélastique, et au-delà de laquelle son comportement s'apparente à celui d'un liquide.

Lorsque la contrainte τ est supérieure à la contrainte critique τ_c , leur comportement en régime permanent est généralement modélisé par un modèle de Bingham (Equation I- 1) ([Guibaud, Dollet, et al., 2004], [Mu and Yu, 2006], [Lotito and Lotito, 2014]) ou bien par un modèle de Herschel-Bulkley (Equation I- 2) ([Slatter, 1997],[Baudez, Markis, et al., 2011]).

$$\tau = \tau_c + \mu_B \cdot \dot{\gamma}$$

Equation I- 1

$$\tau = \tau_c + k.\dot{\gamma}^n$$

Equation I- 2

où $\dot{\gamma}$ représente le gradient de cisaillement, μ_B la viscosité de Bingham, k l'indice de consistance du fluide, et n l'indice d'écoulement du fluide.

Le modèle de Herschel-Bulkley est une forme généralisée du modèle de Bingham, qui permet de tenir compte de la non-linéarité de la courbe d'écoulement. Ce modèle décrit le caractère rhéofluidifiant à seuil des boues, et est couramment employé pour décrire les boues concentrées [Baudez, Markis, 2011].

Cependant, si l'on s'intéresse à la courbe d'écoulement d'une boue pâteuse, on constate une différence de comportement entre celui mesuré lors d'une rampe de contrainte croissante, et celui mesuré lors d'une rampe de contrainte décroissante (Figure I- 1).

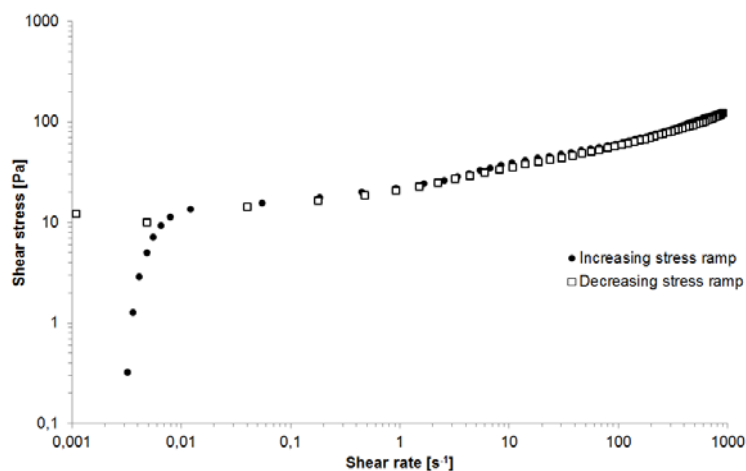


Figure I- 1 : Courbes d'écoulement d'une boue pâteuse obtenues par l'application d'une rampe croissante de contrainte, puis d'une rampe décroissante de contrainte.

La courbe d'écoulement résultant de l'application d'une rampe de contrainte décroissante est typique des matériaux à seuils modélisés correctement par le modèle d'Herschel-Bulkley. La définition d'une contrainte critique τ_c semble alors cohérente. Cependant, lorsqu'on observe la courbe d'écoulement obtenue par application d'une rampe de contrainte croissante, on constate l'obtention d'un comportement différent : on observe une augmentation continue de la contrainte lorsque le gradient de cisaillement augmente, ce qui traduit une transition continue du régime solide vers le régime liquide. La définition d'un seuil de contrainte n'est alors plus adéquate pour décrire la transition du régime solide vers le régime liquide.

Les courbes d'écoulement du matériau obtenues par une rampe croissante et décroissante de contrainte sont de plus superposées pour des gradients de cisaillement supérieurs à une valeur critique $\dot{\gamma}_c$, au-delà de laquelle le comportement en écoulement du matériau ne dépend pas des conditions d'application de la rampe de contrainte. Ainsi, la définition d'un gradient de cisaillement critique, ou bien d'une déformation critique, semblerait plus adaptée.

La différence de comportement rhéologique du matériau observée lorsqu'il est soumis à une rampe de contrainte croissante ou décroissante s'explique par des effets microstructuraux : la boue est

constituée de particules qui s'agrègent au repos pour former des floccs qui à leur tour forment un réseau. Ce réseau est progressivement cassé sous cisaillement jusqu'à atteindre un état d'équilibre dépendant de la contrainte appliquée. Plus la contrainte appliquée est élevée, plus la taille des floccs à l'équilibre est petite.

Lors d'une rampe de contrainte décroissante, la structure est cassée par le cisaillement intense appliqué en début d'essai. Lorsqu'on atteint des valeurs de contrainte faibles, le matériau est donc fluide. Cependant, lors de l'application d'une contrainte croissante, le matériau est structuré lors de l'application des faibles valeurs de contrainte puisque la déformation subie par le matériau reste faible. Il est donc nécessaire d'atteindre des valeurs de contrainte plus élevées que précédemment pour casser la structure du matériau et voir celui-ci s'écouler.

On constate alors que la transition solide-liquide est due à la rupture progressive de la structure sous cisaillement. Il s'agit donc d'un phénomène physiquement continu depuis l'état solide jusqu'à l'état liquide. Actuellement, la description mathématique associée est généralement discontinue, puisqu'on considère une contrainte critique sous laquelle le comportement du matériau est apparenté à celui d'un solide, et au-delà de laquelle le comportement du matériau est fluide.

Se pose donc la question de savoir comment définir et modéliser la transition de phase entre les régimes solide et liquide pour faire coïncider une continuité mathématique avec un phénomène physiquement continu, c'est-à-dire de réunir sous un même modèle les différents régimes de comportement ?

Actuellement, la tendance consiste à tenter de prédire le comportement macroscopique des matériaux à partir de modélisations numériques de données à l'échelle microscopique (caractéristiques des constituants, interactions entre particules, ...). Bien que très prometteuse, cette voie présente de nombreuses difficultés de mise en œuvre qui la rendent inutilisable.

En effet, la composition précise de la boue est actuellement inconnue. Les interactions mises en jeu ou les caractéristiques rhéologiques (viscosité ou élasticité par exemple) des différents constituants sont de ce fait extrêmement difficiles à identifier. De plus, cette technique numérique demande une puissance informatique et un temps de calcul parfois incompatibles avec l'étude de cas pratiques relatifs aux boues résiduaires de stations d'épuration, dont les caractéristiques complexes varient au cours du traitement. Il reste donc nécessaire de proposer des modèles analytiques permettant d'évaluer plus simplement les caractéristiques rhéologiques d'une boue.

Le travail présenté dans cette thèse propose d'améliorer la compréhension de la transition solide-liquide des boues résiduaires, et de définir une modélisation mathématique continue du comportement rhéologique de ces matériaux à la fois en régime solide et en régime liquide, afin d'ouvrir la voie au dimensionnement des installations de traitement des boues résiduaires.

Références

Baudez, J.C., Markis, F., Eshtiaghi, N. and Slatter, P. "The rheological behaviour of anaerobic digested sludge". *Water Research* **45**, 5675-5680 (2011).

Eshtiaghi, N., Markis, F., Baudez, J.-C. and Slatter, P. "Proxy model materials to simulate the elastic properties of digested municipal sludge". *Water Research* **47**, 5557-5563 (2013).

Guibaud, G., Dollet, P., Tixier, N., Dagot, C. and Baudu, M. "Characterisation of the evolution of activated sludges using rheological measurements". *Process Biochemistry* **39**, 1803-1810 (2004).

Lotito, V. and Lotito, A.M. "Rheological measurements on different types of sewage sludge for pumping design". *Journal of Environmental Management* **137**, 189-196 (2014).

Mu, Y. and Yu, H.-Q. "Rheological and fractal characteristics of granular sludge in an upflow anaerobic reactor". *Water Research* **40**, 3596-3602 (2006).

Novak, J.T. "Dewatering of sewage sludge". *Drying Technology* **24**, 1257-1262 (2006).

Slatter, P.T. "The rheological characterisation of sludges". *Water Science and Technology* **36**, 9-18 (1997).

Slatter, P.T. "Sludge pipeline design". *Water Science and Technology* **44**, 115-120 (2001).

Sperry, W.A. "Gas recirculation at Aurora, Illinois.". *Sewage and Industrial Wastes* **31**, (1959).

Chapitre II : Etude bibliographique

Ce chapitre présente des notions de base du comportement rhéologique des fluides complexes et des modèles qui y sont associés. Les résultats de la littérature concernant la rhéologie des boues sont ensuite présentés, pour introduire progressivement des pistes pour leur modélisation, et pour ouvrir vers le comportement de matériaux mieux connus dont le comportement est analogue à celui des boues.

Sommaire

1	Quelques notions de rhéologie des fluides complexes.....	13
1.1	Modélisation des fluides sans seuil.....	15
1.2	Modélisation des fluides à seuil.....	16
1.2.1	Sous le seuil.....	16
1.2.2	Au-delà du seuil.....	17
1.3	Mémoire et dépendance temporelle.....	18
2	Rhéologie des boues d'épuration.....	20
2.1	Généralités sur le comportement rhéologique des boues.....	20
2.2	Modèles actuels décrivant le comportement rhéologique des boues.....	21
2.2.1	Comportement en régime solide.....	21
2.2.2	Comportement en régime liquide.....	22
2.3	Etude de la transition solide-liquide des boues.....	26
2.3.1	Présentation de la méthode de reconstruction du profil des vitesses et/ou déformations.....	26
2.3.2	Etude de la transition solide-liquide des boues par la méthode de reconstruction du profil des vitesses et des déformations.....	28
2.4	Bilan sur la problématique des boues.....	30
3	Rhéologie des gels de Carbopol.....	32
3.1	Modélisation courante du comportement rhéologique du carbopol.....	33
3.2	Résultats expérimentaux sur le comportement du gel de Carbopol : vers une remise en question de la notion de contrainte seuil.....	33
3.2.1	Etude du régime solide par recouvrement de la contrainte.....	34
3.2.2	Etude de la transition solide-liquide : rampes de contrainte, reconstruction du profil des déformations et fluage.....	35
4	Rhéologie des suspensions colloïdales.....	40
4.1	Caractérisation de la transition solide-liquide.....	41

4.1.1	Essais de fluage.....	41
4.1.2	Rampes de contrainte	43
4.2	Etude de la thixotropie du matériau	44
4.2.1	Influence du temps de repos sur le comportement rhéologique	45
4.2.2	Influence de la contrainte appliquée pendant l'arrêt de l'écoulement induit par le précisaillement, et pendant la période de repos, sur l'élasticité du matériau	47
5	Bilan sur la complexité du comportement rhéologique de ces matériaux et analyse critique des modèles associés	49
5.1	Discussion autour de la notion de contrainte seuil.....	49
5.2	Origine des comportements rhéologiques complexes.....	53
5.2.1	Généralités sur le comportement microscopique des matériaux pâteux.....	53
5.2.2	Influence de la structure sur les propriétés rhéologiques.....	53
5.2.3	Connaissances actuelles concernant les évolutions microstructurales des matériaux étudiés	57
5.3	Analyse critique des modèles actuels.....	59
6	Méthodes de caractérisation des évolutions temporelles microscopiques et macroscopiques du matériau et de la transition solide-liquide.....	63
6.1	Mesure de la boucle d'hystérésis.....	64
6.2	Saut de gradient de vitesse	67
6.3	Rhéométrie par superposition d'un signal oscillant à un signal continu.....	68
6.3.1	Superposition parallèle.....	69
6.3.2	Superposition orthogonale	70
6.4	Mesures dynamiques à amplitude de gradient de cisaillement constant.....	70
6.5	Méthode de reconstruction du profil des vitesses et des déformations	71
7	Conclusion de l'étude bibliographique	71
8	Références	73

1 Quelques notions de rhéologie des fluides complexes

En 1678, Hooke [Hooke, 1678] définit le comportement d'un solide élastique parfait par la proposition suivante : « *the power of any spring is in the same proportion with the tension thereof* », ce qui revient à dire que la déformation d'un solide élastique est proportionnelle à la force d'étirement qui lui a été appliquée. Un ressort, qui emmagasine l'énergie reçue, schématise parfaitement le solide élastique.

En 1687, en parallèle, Newton [Newton, 1687] décrit le comportement d'un liquide visqueux comme suit : « *The resistance which arises from the lack of slipperiness of the parts of the liquid, other things being equal, is proportional to the velocity with which the parts of the liquid are separated from one another* ». En d'autres termes, la vitesse de l'écoulement d'un fluide purement visqueux est proportionnelle à la force qui induit l'écoulement. On modélise alors le comportement d'un fluide purement visqueux par un amortisseur, qui dissipe intégralement l'énergie reçue.

Cependant, ces théories de l'élasticité et du fluide purement visqueux se sont rapidement révélées insuffisantes pour décrire des matériaux au comportement intermédiaire entre le solide élastique parfait et le fluide purement visqueux. Une nouvelle discipline, la rhéologie, a alors été développée afin de combler ces manques. Le terme « rhéologie », introduit en 1920 par Bingham et issu du grec ρεώ (couler) et λόγος (l'étude), désigne l'étude des écoulements et des déformations au sein de la matière lors de l'application d'une contrainte extérieure.

Considérons le cas simple d'un écoulement induit par le mouvement relatif de deux plans parallèles. Lorsque le plan inférieur est fixe et que le plan supérieur est animé d'un mouvement parallèle au premier plan par une force F , il se produit un cisaillement sur la hauteur H de fluide entre les deux plans parallèles de surface S (Figure II- 1).

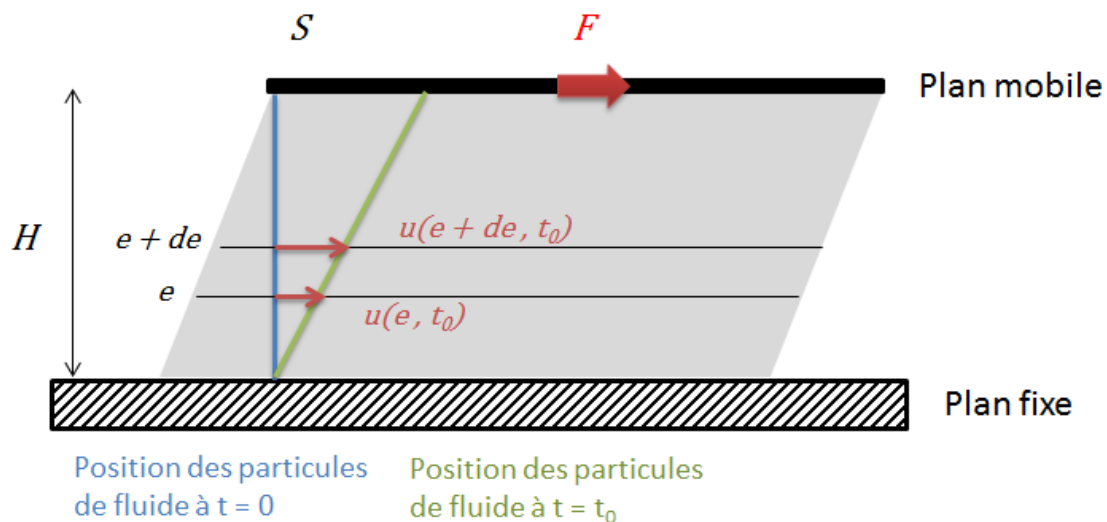


Figure II- 1 : Représentation d'un cisaillement simple d'une hauteur H de fluide entre deux plans parallèles. Le plan supérieur, de surface S , se déplace sous l'effet d'une force F , entraînant un déplacement u du fluide. Le fluide étant considéré comme une succession de couches de fluide d'épaisseur infiniment petite de , le vecteur déplacement u est alors défini pour chaque couche en fonction du temps de cisaillement t .

La **contrainte de cisaillement** τ est définie rapport de la force appliquée au matériau par la surface d'application de cette force soit :

$$\tau = \frac{F}{S}$$

Equation II. 1

En considérant le fluide comme étant constitué de couches successives d'épaisseur infiniment petite de et sans transfert de matière entre les couches, et le vecteur déplacement u d'une particule fluide d'une couche sous l'effet du mouvement de cisaillement pendant une durée t , la **déformation** est alors définie de la manière suivante :

$$\gamma = \frac{du}{de}$$

Equation II. 2

Le **gradient de vitesse de cisaillement**, improprement appelé gradient de cisaillement, $\dot{\gamma}$, est alors défini comme la dérivée temporelle de la déformation :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$$

Equation II. 3

La mise en relation de la contrainte appliquée au matériau et de la déformation ou du gradient de cisaillement qui en résulte, en régime permanent, en régime transitoire ou bien en fonction de l'histoire thermomécanique du matériau par exemple, permet de caractériser le comportement rhéologique du matériau.

On distingue alors deux principaux régimes de comportement :

- le **comportement solide**, pour lequel l'application d'une contrainte de cisaillement mène à l'obtention d'une déformation finie et à un gradient de cisaillement nul. La contrainte de cisaillement est directement liée à la déformation : $\tau = f(\gamma)$. La matière solide est alors décrite par sa complaisance, rapport entre la déformation mesurée et la contrainte appliquée. Dans le cas du solide de Hooke (purement élastique), la contrainte est proportionnelle à la déformation. On a alors : $\tau = G.\gamma$ avec G le module élastique du matériau.
- le **comportement liquide**, pour lequel l'application d'une contrainte de cisaillement entraîne une déformation continue du matériau et donc une vitesse de cisaillement non nulle. La contrainte de cisaillement est directement liée au gradient de cisaillement : $\tau = f(\dot{\gamma})$. La matière liquide est alors caractérisée par sa viscosité apparente η , qui correspond au rapport de la contrainte par le gradient de cisaillement. Les fluides newtoniens (purement visqueux), tels que l'eau, l'huile ou le miel, sont caractérisés par une viscosité constante. La relation entre la contrainte et le gradient de cisaillement est alors linéaire : $\tau = \eta.\dot{\gamma}$.

Dès lors que la proportionnalité entre la contrainte et le gradient de cisaillement n'est plus respecté, i.e. dès lors que la viscosité n'est plus une constante mais devient une variable dépendante des efforts externes imposés, le fluide est dit **non-newtonien**. La viscosité est alors une fonction du taux

de cisaillement. Celle-ci peut être décroissante avec le taux de cisaillement, comme c'est le cas pour le sang. On parle alors de fluide **rhéo-fluidifiant**. Au contraire, lorsque la viscosité apparente est croissante avec le gradient de cisaillement, on parle de fluide **rhéo-épaississant**. C'est le cas par exemple des pâtes obtenues par mélange de fécule de maïs et d'eau.

Certains fluides présentent un comportement intermédiaire entre le solide et le liquide, et ne peuvent s'écouler qu'au-delà d'une certaine sollicitation, souvent reliée à une valeur de contrainte appelée **contrainte seuil**.

Schwedoff en 1890 [Schwedoff, 1890] et Bingham en 1922 [Bingham, 1922] sont les premiers à avoir proposé la définition d'une contrainte seuil sous laquelle le matériau se comporte comme un solide rigide et au-dessus de laquelle il agit comme un fluide. C'est le cas des gels ([Gutowski, Lee, et al., 2012], [Putz, Burghilea, et al., 2009]) ou des boues par exemple. L'existence de cette contrainte limite d'écoulement a longtemps été controversée, remettant en cause l'existence même du régime solide. Cette définition était alors remise en cause par le fait que même aux très faibles déformations, un écoulement extrêmement lent mais continu pouvait être observé [Barnes, 1999], ce qui conduit à présenter ce comportement comme un comportement Newtonien dont la viscosité est très élevée.

Les principales notions nécessaires à la compréhension de la rhéologie des matériaux étudiés dans cette thèse sont présentées dans ce paragraphe.

1.1 Modélisation des fluides sans seuil

Les fluides Newtoniens, présentant une viscosité constante, appartiennent à la catégorie des fluides sans seuil. Cependant, ce comportement n'est observé que pour une minorité de fluides. Les principaux comportements rhéologiques des fluides non-Newtoniens sans seuil sont décrits par des lois de puissance aussi appelées loi d'Ostwald :

$$\tau = k.\dot{\gamma}^n$$

Equation II. 4

où k est le facteur de consistance et n l'indice d'écoulement. n caractérise le type d'écoulement à l'état liquide : lorsque n est supérieur à 1, le fluide est rhéo-épaississant, tandis qu'il est dit rhéo-fluidifiant lorsque n est inférieur à 1. Le cas particulier où n vaut 1 correspond au fluide newtonien.

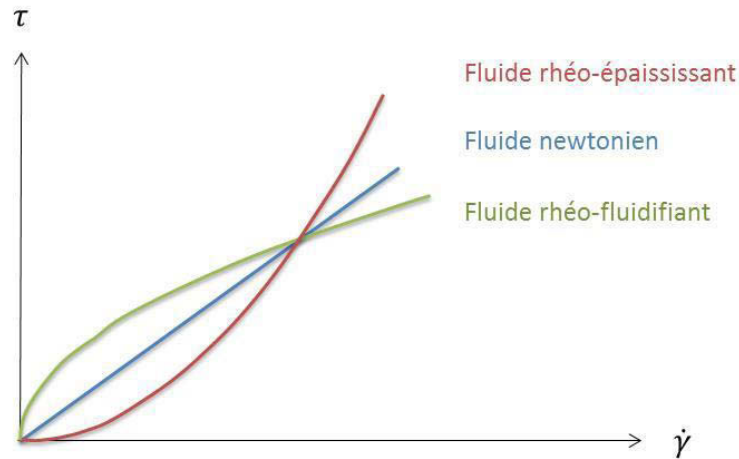


Figure II- 2 : Rhéogrammes classiques de fluides sans seuil

1.2 Modélisation des fluides à seuil

De nombreux fluides, tels que les mousses, les émulsions concentrées, les suspensions denses ou les gels colloïdaux, présentent ce type de comportement rhéologique dual : ils gardent leur forme au repos, mais s'écoulent lorsque la contrainte de cisaillement est suffisamment élevée. Les principaux comportements observés et les principaux modèles associés sont présentés dans ce paragraphe.

1.2.1 Sous le seuil

Dans le cas des matériaux pâteux, le comportement du matériau sous le seuil présente un comportement purement élastique aux temps courts et aux faibles déformations, suivi d'un effet dissipatif visqueux aux déformations plus élevées et aux temps longs, due à la présence du fluide suspendant. Ainsi, lors d'un essai de fluage-relaxation, pendant lequel une contrainte est maintenue constante pendant un temps t puis relâchée, on observe pendant l'étape de fluage une déformation élastique instantanée du matériau, puis une dissipation visqueuse. Lors de l'étape de relaxation, une partie de l'énergie est restituée, correspondant à une déformation élastique, et une partie est dissipée, caractérisant un comportement visqueux. Si la déformation subie n'excède pas la valeur de déformation élastique mesurée, toute l'énergie est alors restituée lors de la relaxation.

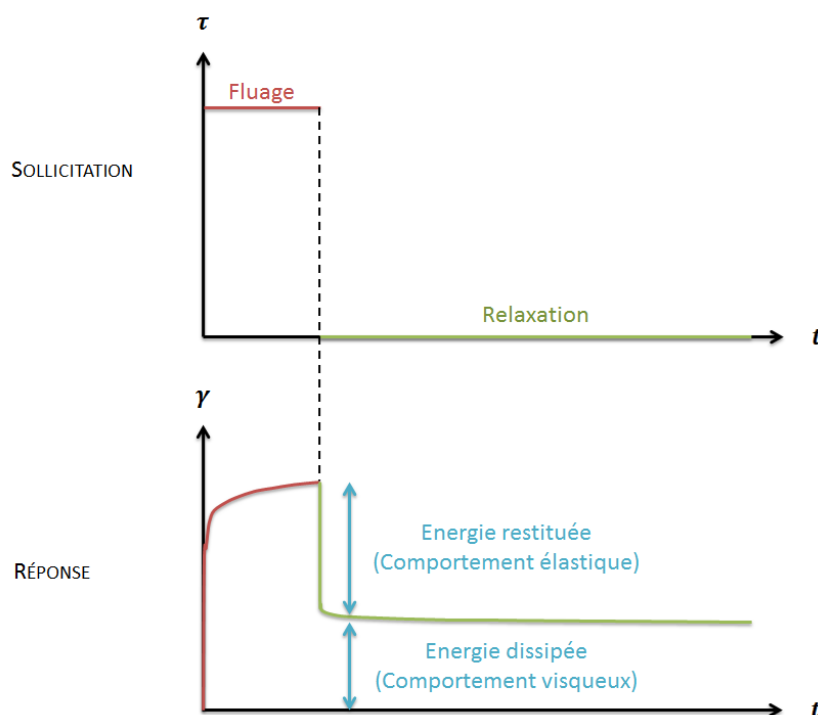


Figure II- 3 : Réponse de type viscoélastique à un essai de fluage-relaxation

Des modèles mécaniques, tels que le modèle de Kelvin-Voigt (Figure II- 4), dans lesquels la composante élastique est représentée par un ressort et la composante visqueuse par un amortisseur, sont généralement utilisés pour modéliser le comportement des matériaux pâteux dans ce domaine.

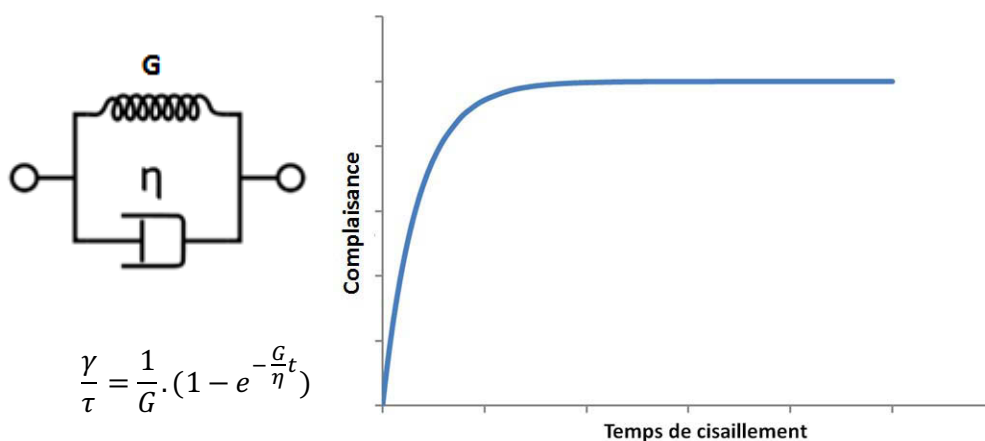


Figure II- 4 : Représentation du modèle de Kelvin-Voigt et équation correspondante

Le modèle de Kelvin-Voigt considère une additivité des contraintes purement visqueuse et purement élastique. En régime permanent, sous contrainte constante, une déformation constante, et donc une **compliance** constante, rapport de la déformation par la contrainte, est alors observée (Figure II- 4).

1.2.2 Au-delà du seuil

Le modèle de Bingham est le plus simple pour décrire le comportement d'un fluide à seuil en régime liquide. Il se présente sous la forme d'une équation à une dimension reliant la contrainte au taux de cisaillement.

$$\tau = \tau_c + \mu_B \cdot \dot{\gamma}$$

Equation II. 5

Où τ représente la contrainte totale, τ_c la contrainte seuil, μ_B la viscosité de Bingham et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement.

Cependant, ce modèle ne permet de décrire que des fluides présentant une relation linéaire entre contrainte de cisaillement et le gradient de cisaillement au-dessus du seuil de contrainte. Des modifications ont alors été apportées à ce modèle. Le modèle d'Herschel-Bulkley, par exemple, considère une dépendance de la contrainte vis-à-vis du taux de cisaillement de type loi de puissance d'exposant n . Ce modèle permet de décrire un comportement rhéo-fluidifiant ($n < 1$) à seuil, ainsi qu'un comportement rhéo-épaississant à seuil ($n > 1$) (Figure II- 5) et est couramment utilisé pour décrire les fluides à seuil réels. Il est présenté dans l'équation suivante :

$$\tau = \tau_c + K \cdot \dot{\gamma}^n$$

Equation II. 6

Où K représente le facteur de consistance et n l'indice d'écoulement.

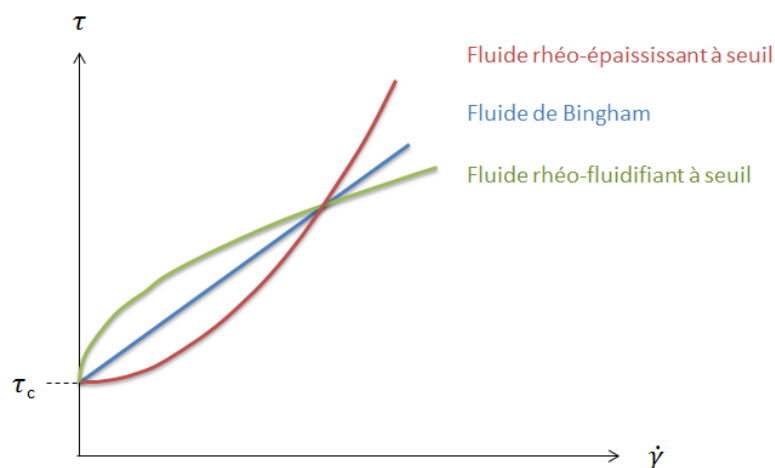


Figure II- 5 : Rhéogrammes des principaux comportements rhéologiques de fluides à seuil

1.3 Mémoire et dépendance temporelle

Les modèles présentés précédemment (§II.1.1 et §II.1.2) sont adaptés pour décrire des fluides simples. Cependant, de nombreux matériaux présentent des propriétés rhéologiques (module élastique, contrainte seuil, viscosité apparente) dépendant du temps et de l'histoire thermomécanique du matériau. On parle alors de **thixotropie**.

Une augmentation ou une diminution réversible de la viscosité dans le temps sous contrainte constante est observée pour de nombreux matériaux. La réversibilité du phénomène implique un recouvrement de la viscosité dans le temps lorsque le cisaillement imposé est interrompu.

Cette évolution de la viscosité dans le temps sous contrainte constante est observée pour de nombreux matériaux tels que des suspensions minérales, des peintures ou encres, des produits cosmétiques ou pharmaceutiques, ou encore des produits alimentaires par exemple [Mewis and

Wagner, 2009]. Il apparaît donc nécessaire de prendre en compte l'effet du temps sur la réponse du matériau après une sollicitation.

Slibar et Paslay ([Slibar and Paslay, 1959],[Slibar and Paslay, 1964]) furent les premiers à modéliser les évolutions temporelles du comportement rhéologique par une approche phénoménologique. Pour cela, ils décrivent le comportement rhéologique d'une graisse de lubrification à l'aide de l'équation de Bingham en considérant la contrainte seuil comme étant variable. En effet, dans un premier article [Slibar and Paslay, 1959], ils proposent que la contrainte nécessaire pour initier l'écoulement lorsque le matériau est au repos est supérieure à la contrainte nécessaire au maintien de l'écoulement lorsque celui-ci est déjà initié (Figure II- 6).

Cette évolution de la contrainte seuil d'écoulement a également été observée expérimentalement pour des suspensions minérales ([Nguyen and Boger, 1985],[Toorman, 1997],[De Kretser and Boger, 2001]), des matériaux cimentaires [Roussel, Lemaître, et al., 2010] ou pour des boues résiduaire de station d'épuration [Tabuteau, 2005].

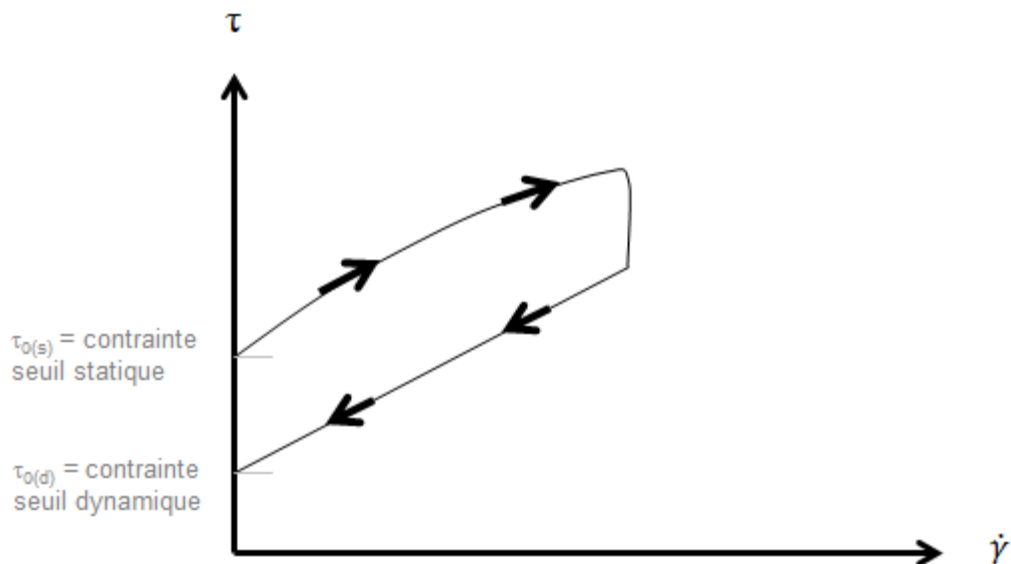


Figure II- 6 : Définition de la contrainte seuil statique et de la contrainte seuil dynamique

Plus tard, Slibar et Paslay étendent leur première modélisation en considérant que la contrainte nécessaire au maintien de l'écoulement dépend du taux de cisaillement appliqué et du temps [Slibar and Paslay, 1964].

Ces modèles considèrent cependant un comportement rigide du matériau sous le seuil. Elliott et al. ([Elliott and Ganz, 1971],[Elliott and Green, 1972] ,[Elliott and Ganz, 1977]) dans leur travaux sur les produits alimentaires, modifient le modèle de Slibar et Paslay en introduisant un comportement Hookéen en régime solide, i.e. avant le seuil d'écoulement.

De nombreux modèles ont alors été développés pour décrire la dépendance temporelle du comportement du matériau à partir de modèles déjà existants, en considérant qu'un ou plusieurs paramètres du précédent modèle dépendent de l'histoire du matériau. Par exemple, Harris [Harris, 1967] propose un modèle dont l'évolution temporelle de la viscosité est prise en compte. L'étude est basée sur l'idée que le matériau possède une viscosité initiale qui peut être

recouverte après un temps de repos infini. Le modèle, assez proche de celui de Slibar et Paslay, intègre alors à la viscosité une fonction mémoire qui tient compte de l'histoire du matériau.

Suetsugu et White [Suetsugu and White, 1984], puis Montes et White [Montes and White, 1993], développent des modèles pour des matériaux inélastiques complexes. Ce sont les premiers à donner une expression explicite de l'évolution de la contrainte seuil d'écoulement en fonction du temps et de l'histoire du matériau qui soit valable à la fois au repos et pendant l'écoulement.

Dès lors que les matériaux étudiés présentent un comportement thixotrope, ces études montrent une nécessité d'adapter les modèles simples, de type Bingham ou Herschel-Bulkley, par exemple, pour tenir compte de la dépendance temporelle des paramètres rhéologiques avec les conditions de cisaillement et l'histoire thermomécanique du matériau. Ainsi, les matériaux thixotropes ne peuvent être définis comme des fluides présentant un seuil de contrainte unique, et il est nécessaire de décrire un faisceau de seuils de contrainte dépendant de l'histoire du matériau et du temps de repos et de cisaillement pour définir la transition solide-liquide de ces matériaux.

Dans ces conditions, on peut s'interroger sur la pertinence même de la définition d'une contrainte seuil variable pour décrire la transition solide-liquide. En effet, le critère de contrainte seuil est-il encore pertinent lorsqu'il n'existe pas une contrainte seuil bien définie à laquelle la transition solide-liquide a lieu ? Existe-t-il un critère plus pertinent pour caractériser cette transition ?

Des questions subsistent donc sur la prise en compte de la transition solide-liquide dans les modèles, notamment pour les matériaux thixotropes.

2 Rhéologie des boues d'épuration

2.1 Généralités sur le comportement rhéologique des boues

Les boues d'épuration, sous-produit de l'assainissement des eaux usées urbaines, contiennent tous les éléments polluants qui ont été retirés des eaux usées. Les caractéristiques des boues varient considérablement, en raison de la variabilité de composition des eaux usées arrivant à la station d'épuration et de la variété de traitements qui sont effectués.

Les résultats présents dans la littérature concernant la rhéologie des boues d'épuration sont donc très variés. Les auteurs s'accordent à dire que les boues d'épuration, quelle que soit leur composition, sont un matériau non-Newtonien ([Campbell and Crescuolo, 1982], [Baudez, Ayol, et al., 2004]). Les résultats montrent tantôt un comportement rhéo-fluidifiant [Chaari, Racineux, et al., 2003] ou thixotrope ([Campbell and Crescuolo, 1982],[Honey and Pretorius, 2000], [Tixier, Guibaud, et al., 2003], [Tabuteau, Cousot, et al., 2006]). Dans le cas de l'étude de Chaari et al. [Chaari, Racineux, 2003], un prétraitement des échantillons a été effectué afin de stopper leur activité biologique. Ce traitement peut expliquer le comportement non-thixotrope observé, en contradiction avec les autres observations de la littérature.

De même, les études ont mis en évidence tantôt la présence d'un seuil [Baudez and Coussot, 2001] et tantôt pas [Valioulis, 1980]. Cette observation ou non d'un seuil pour différentes études peut être expliqué par l'étude réalisée par Mori et al [Mori, Seyssiecq, et al., 2006] qui montre, pour une même boue diluée à différentes concentrations, que le seuil augmente avec la concentration en matières sèches. Pour des boues peu concentrées, le seuil est alors négligeable ou nul, tandis qu'il est observé lorsque la concentration en matière sèche est suffisamment élevée. Il a également été mis en évidence une influence de l'âge de l'échantillon [Baudez and Coussot, 2001] et du temps de repos accordé au matériau entre les étapes de précisaillement (cisaillement à vitesse intense afin de s'affranchir de l'histoire thermomécanique du matériau) et de fluage.

Ce schéma simpliste, décrivant les boues d'épuration comme un matériau présentant un comportement purement solide et un comportement purement visqueux séparés par un seuil de contrainte, a été remis en cause par le fait qu'un écoulement permanent ne peut être atteint qu'au-delà d'une valeur de gradient de cisaillement non nulle [Baudez, 2008], correspondant à une contrainte bien supérieure à la contrainte seuil mesurée sur la courbe d'écoulement.

$$\begin{aligned} \tau < \tau_c &: \text{Comportement solide} \\ \tau'_c < \tau \text{ et } \dot{\gamma}_c < \dot{\gamma} &: \text{Comportement purement visqueux} \end{aligned}$$

Ainsi, le seuil de contrainte, critère d'apparition d'effets visqueux, ne coïncide pas avec l'apparition d'un écoulement permanent, ce qui suggérerait l'existence d'un régime intermédiaire au comportement purement solide ou purement liquide.

2.2 Modèles actuels décrivant le comportement rhéologique des boues

2.2.1 Comportement en régime solide

L'étude du comportement solide des boues est rare. Chaari et al. [Chaari, Racineux, 2003] se sont intéressés au comportement de boues concentrées aux faibles déformations. Ils ont mis en évidence un comportement élastique aux faibles sollicitations, donc le module élastique dépend du taux de déformation appliqué. Tabuteau et al. [Tabuteau, Coussot, 2006] se sont quant à eux intéressés à l'effet du temps de repos sur le régime transitoire pendant un essai de fluage. Ils ont montré que plus le temps de repos est faible, plus la complaisance en régime transitoire est élevée. L'adimensionnement du temps de fluage par le temps de repos élevé à une puissance correspondant à un indice de vieillissement mène alors à l'obtention d'une courbe maitresse de la complaisance résultant du fluage en régime transitoire (Figure II- 7).

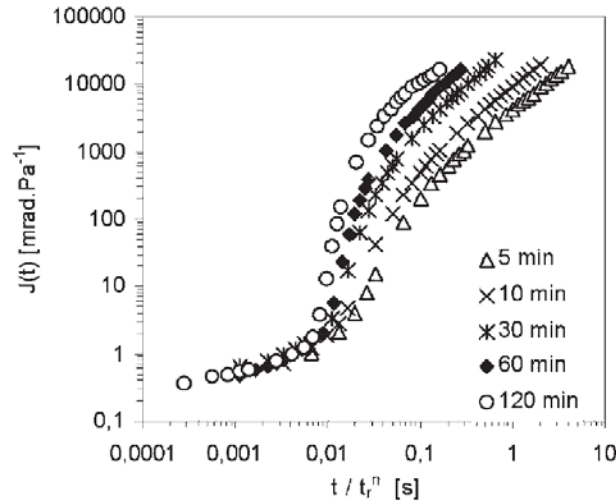


Figure II- 7 : La courbe présentant la complaisance en fonction du temps de fluage réduit par le temps de repos élevé à une puissance n correspondant à un indice de vieillissement même, pour différents temps de repos, à l'obtention d'une courbe maitresse pendant le régime transitoire [Tabuteau, Coussot, 2006]

Le comportement solide des boues présente donc une même cinétique d'évolution, quel que soit le temps de repos accordé au matériau. De plus, le domaine pour lequel les courbes sont superposées est limité par une valeur de complaisance unique, sous laquelle le comportement des boues est solide, et au-delà de laquelle apparaît un écoulement.

2.2.2 Comportement en régime liquide

Le comportement liquide des boues, en régime permanent, est généralement décrit par une loi de puissance ([Lolito, Spinosa, et al., 1997], [Moeller and Torres, 1997]), le modèle de Bingham ([Sozanski, Kempa, et al., 1997],[Guibaud, Dollet, et al., 2003]) ou encore le modèle d'Herschel-Bulkley ([Baudez, 2001],[Tixier, 2003]). En considérant que les deux premiers modèles sont des cas particuliers, il est alors possible de généraliser la description actuelle du comportement des boues au modèle d'Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_c + K \cdot \dot{\gamma}^n$$

Equation II. 7

Avec $\tau_c = 0$ pour une loi de puissance et $n = 1$ pour un modèle de Bingham.

Il faut cependant noter que cette modélisation s'applique essentiellement à des boues dont la teneur en matière sèche reste relativement faible (moins de 10%).

Baudez et al. [Baudez, Ayol, 2004] ont démontré que malgré la grande variabilité de composition des boues, le comportement de 48 boues d'âge et d'origine différents pouvait, une fois adimensionné, être représenté par une courbe maitresse (Figure II- 8). Ces courbes ont été réduites afin qu'elles passent toutes par un même point ($\dot{\gamma} = 0$; $\tau = 1$).

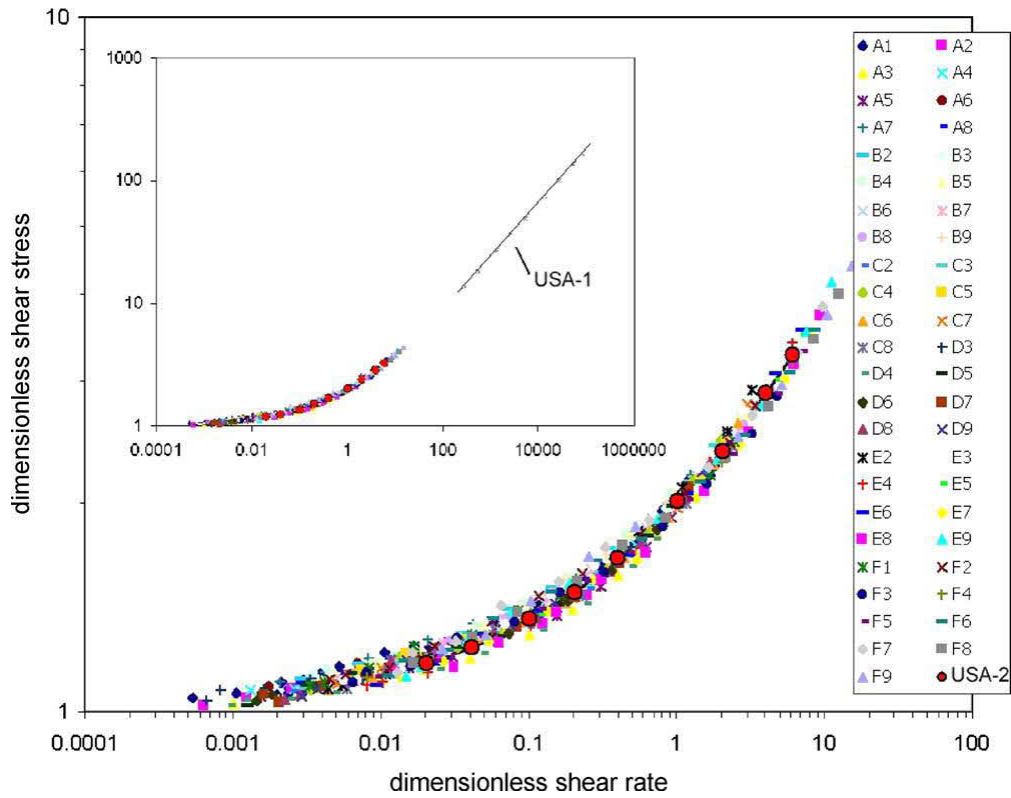


Figure II- 8: Courbes d'écoulement de 48 boues d'âge et d'origine différents adimensionnées pour mener à l'obtention d'une courbe maîtresse. Chaque lettre de la légende représente une station d'épuration, tandis que chaque chiffre représente un échantillon différent prélevé au sein d'une même station. USA-1 et USA-2 sont deux boues qui ont été fournies par l'Université du Delaware. USA-1 est une boue digérée tandis qu'USA-2 est une boue synthétique obtenue à partir de latex. [Baudez, Ayol, 2004]

Cette courbe maîtresse peut être modélisée par un modèle de Herschel-Bulkley [Baudez, Ayol, 2004], ce qui laisse penser que la description du comportement des boues par ce modèle est adéquate. Cependant, aux gradients de cisaillement élevés, la viscosité prédite par ce modèle tend vers 0. La viscosité prédite par ce modèle peut devenir inférieure à la viscosité de l'eau, ce qui est physiquement impossible, la boue étant principalement composée d'eau dans laquelle on retrouve des matières en suspension.

De fait, la viscosité apparente doit nécessairement tendre vers un plateau, ce qui laisse à penser que les modèles de Bingham et de Herschel-Bulkley pourraient n'être que des formes simplifiées d'un seul et même modèle, comme l'ont proposé Baudez et al. [Baudez, Markis, et al., 2011] pour des boues digérées (Figure II- 9) et Farno et al. [Farno, Baudez, et al., 2015] pour des boues activées épaissies :

$$\tau = \tau_c + K \cdot \dot{\gamma}^n + \eta_{\infty} \cdot \dot{\gamma}$$

Equation II. 8

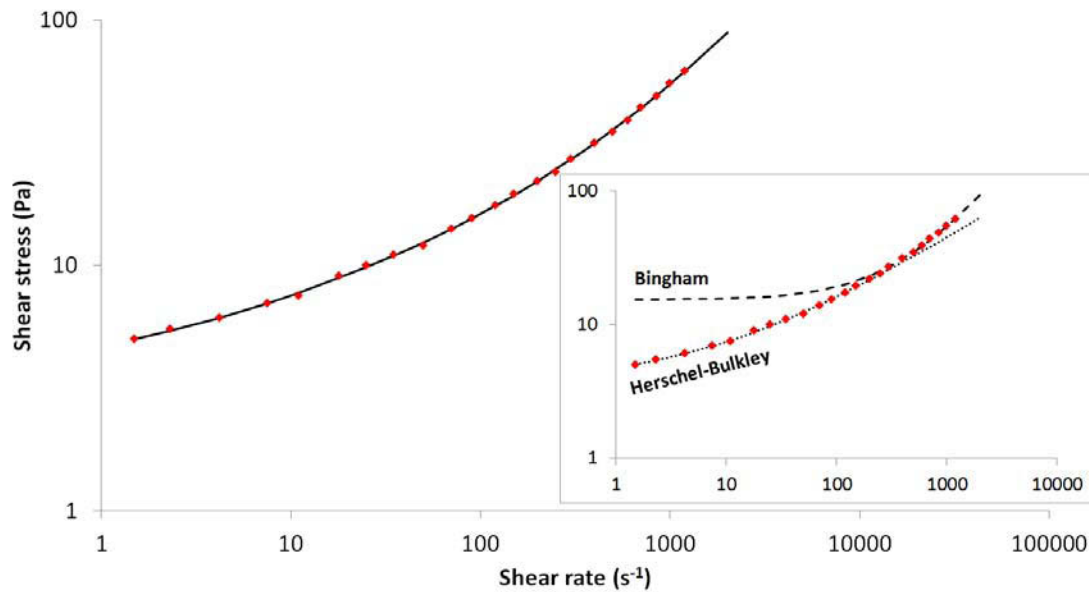


Figure II- 9 : Modélisation de la courbe d'écoulement d'une boue digérée (Données issues de [Baudez, Markis, 2011]) par l'Equation II. 8. L'insert met en évidence le fait que le modèle de Herschel-Bulkley est uniquement adapté aux gradients de cisaillement faibles ou intermédiaires tandis que le modèle de Bingham permet la modélisation de la courbe d'écoulement aux gradients de cisaillement élevés.

Le modèle de Herschel-Bulkley, comme le modèle proposé par Baudez et al. (Equation II. 8) supposent l'existence d'un unique seuil τ_c sous lequel le comportement des boues est solide est au-dessus duquel celles-ci présentent un comportement liquide.

Cependant, Tabuteau et al. [Tabuteau, Coussot, 2006] montrent que la durée des paliers de contrainte appliqués pour déterminer une courbe d'écoulement influence la détermination de la valeur du seuil du matériau (Figure II- 10).

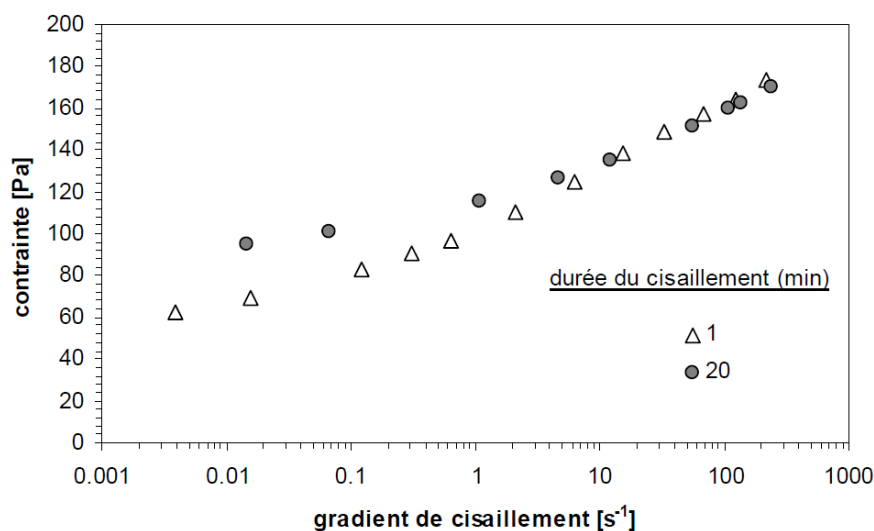


Figure II- 10 : Courbes d'écoulement obtenues sur une même boue en considérant le gradient de cisaillement soit après une minute (triangle), soit après 20 minutes de cisaillement (cercles).

Il en résulte que la détermination du seuil de contrainte dépend des conditions expérimentales. Ce résultat a été confirmé par Baudez [Baudez, 2008] qui a étudié l'évolution de la contrainte seuil avec la durée du cisaillement (Figure II- 11).

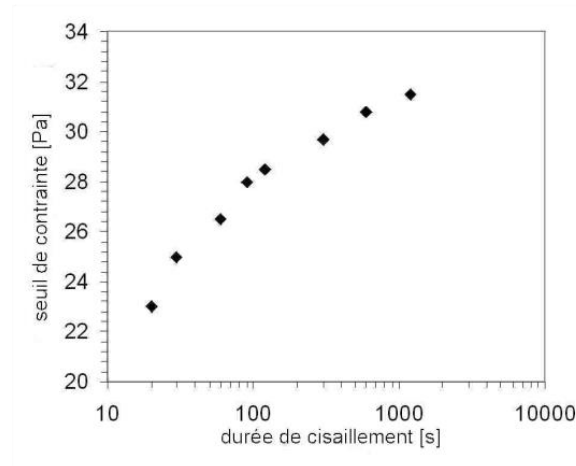


Figure II- 11 : Evolution du seuil de contrainte avec la durée du cisaillement [Tabuteau, 2005]

Les courbes d'écoulement obtenues pour 1 et 20min de cisaillement se superposent tant que la contrainte est suffisamment élevée. Cette valeur de contrainte au-delà de laquelle les courbes d'écoulement se superposent correspond à l'apparition d'un écoulement purement visqueux. Celle-ci diffère de la valeur de contrainte seuil telle qu'elle est généralement définie par l'analyse de courbes d'écoulement.

Sous cette valeur de contrainte critique, associée à un gradient de cisaillement non nul, l'allure de la courbe d'écoulement dépend de la durée du cisaillement. En effet, lors de l'application d'une contrainte constante dans ce domaine de contraintes, le gradient de cisaillement est une fonction décroissante du temps. Un écoulement permanent ne peut être atteint.

Au regard de ces résultats, Tabuteau [Tabuteau, 2005] propose de tenir compte du gradient de vitesse non-nul associé à l'apparition de l'écoulement purement visqueux (indépendant des conditions expérimentales) et de décrire le comportement des boues par un modèle de type loi de puissance tronquée :

$$\tau = K.\dot{\gamma}^n \text{ pour } \dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_c$$

Equation II. 9

On observe donc la définition d'une contrainte seuil, sous laquelle le matériau se comporte comme un solide et au-delà de laquelle apparaissent des effets visqueux. Cette contrainte seuil correspond à la définition usuelle de la contrainte seuil, et est généralement déterminée par modélisation des courbes d'écoulement par un modèle de Herschel-Bulkley. Cependant, un écoulement permanent, correspondant à un comportement purement visqueux, ne peut être observé qu'au-delà d'une valeur de gradient de cisaillement non nulle, associée à une valeur de contrainte supérieure à la contrainte seuil usuelle.

$$\begin{aligned} \tau < \tau_c &: \text{Comportement solide} \\ \tau'_c < \tau \text{ et } \dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c &: \text{Comportement purement visqueux} \end{aligned}$$

Ce résultat suppose une compétition entre les effets solides et liquides. Aux contraintes faibles, i.e. inférieures à τ_c , les effets solides prédominent, et le comportement macroscopique du matériau est de type solide. Aux contraintes supérieures à τ'_c , les effets liquides prédominent, et le matériau est en régime liquide. Aux contraintes intermédiaires cependant, on observe une cohabitation des effets solides et liquides, qui ne peuvent être négligés l'un devant l'autre. Il en résulte l'observation d'un comportement intermédiaire au comportement purement solide ou purement visqueux.

La définition d'un seuil de contrainte séparant les régimes solide et liquide apparaît donc insuffisante pour décrire la transition solide-liquide des boues. Une étude plus approfondie de ce phénomène semble donc nécessaire afin de modéliser le comportement rhéologique des boues d'épuration.

2.3 Etude de la transition solide-liquide des boues

Baudez [Baudez, 2008] a proposé une méthode de reconstruction du profil des vitesses au sein de l'entrefer d'une géométrie de type Couette (Figure II- 12).

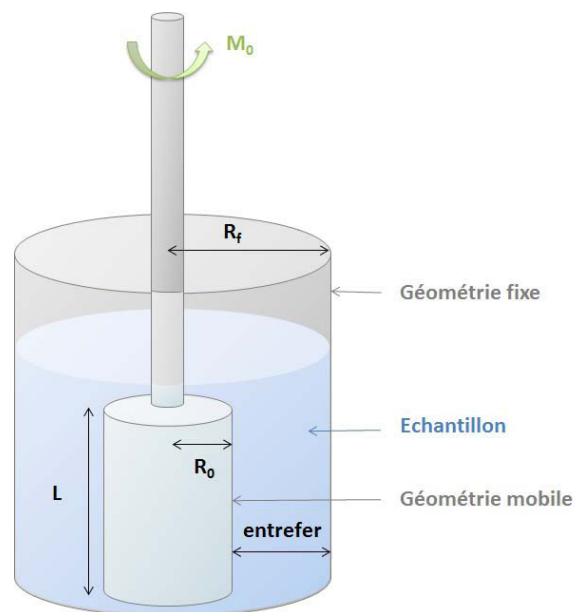


Figure II- 12 : Représentation d'une géométrie de type Couette constituée de deux cylindres coaxiaux. Le cylindre extérieur, de rayon R_f , est fixe, tandis que le cylindre intérieur, de rayon R_0 et de longueur L , est animé d'un mouvement de rotation induit par un couple M . L'échantillon est inséré dans l'entrefer, i.e. dans l'espace laissé entre les deux géométries.

Cette méthode est basée sur le fait que pour un couple appliqué à la géométrie mobile, la distribution de contrainte au sein de l'entrefer est connue : la contrainte diminue avec l'inverse du carré du rayon. Cette méthode est adaptée pour l'étude de la transition solide-liquide des boues, puisqu'elle permet d'observer l'évolution du comportement rhéologique du matériau dans le temps de manière simultanée en différents points de l'entrefer, et donc sous différents niveaux de contrainte.

2.3.1 Présentation de la méthode de reconstruction du profil des vitesses et/ou déformations

La méthode de reconstruction du profil des vitesses et/ou des déformations au sein de l'entrefer d'une géométrie Couette, dont le protocole est décrit en détail par Baudez et al. [Baudez, Rodts, et al., 2004], consiste à reconstruire le profil de déformation ou de vitesse de cisaillement instantané

au sein de l'échantillon, pour toutes les positions dans l'entrefer, lorsque celui-ci est soumis à un couple de référence M_0 .

Cette méthode est basée sur le fait que pour un couple appliqué au moteur, à chaque position au sein de l'entrefer est associée une contrainte. La décroissance de la contrainte au sein de l'entrefer est alors définie par l'Equation II. 10. Lorsque l'on s'éloigne de la géométrie mobile, i.e. lorsque R augmente, la contrainte subie par l'échantillon diminue.

$$\tau = \frac{M_0}{2. \pi. L. R^2}$$

Equation II. 10

Avec M_0 le couple de référence appliqué au moteur, R la position dans l'entrefer, et L la longueur du mobile.

La mesure étant toujours réalisée en R_0 , c'est-à-dire aux abords du mobile, modifier le couple imposé à la géométrie mobile revient à faire varier artificiellement le rayon au sein de l'entrefer (Figure II- 13). Une série de tests similaires mais de couples inférieurs au couple de référence est alors appliquée :

$$\tau = \frac{M_0}{2. \pi. L. R_1^2} = \frac{M_1}{2. \pi. L. R_0^2}$$

Equation II. 11

Il devient alors possible d'observer, au cours du temps, l'évolution de la vitesse au sein de l'entrefer. Le choix d'un couple de référence adapté permet alors d'observer le comportement du matériau à la fois en régime solide et en régime liquide. En effet, si la contrainte seuil du matériau est subie par le matériau en un rayon R compris entre le rayon de la géométrie mobile et celui de la géométrie fixe, la contrainte subie à proximité du cylindre mobile est élevée et le matériau se comporte comme un liquide. A contrario, lorsqu'on se rapproche du cylindre fixe, le matériau est très peu voire n'est pas cisailé, et il se comporte alors comme un solide. Aux positions intermédiaires, le matériau présente un comportement intermédiaire entre liquide et solide qui peut ainsi être observé au cours du temps.

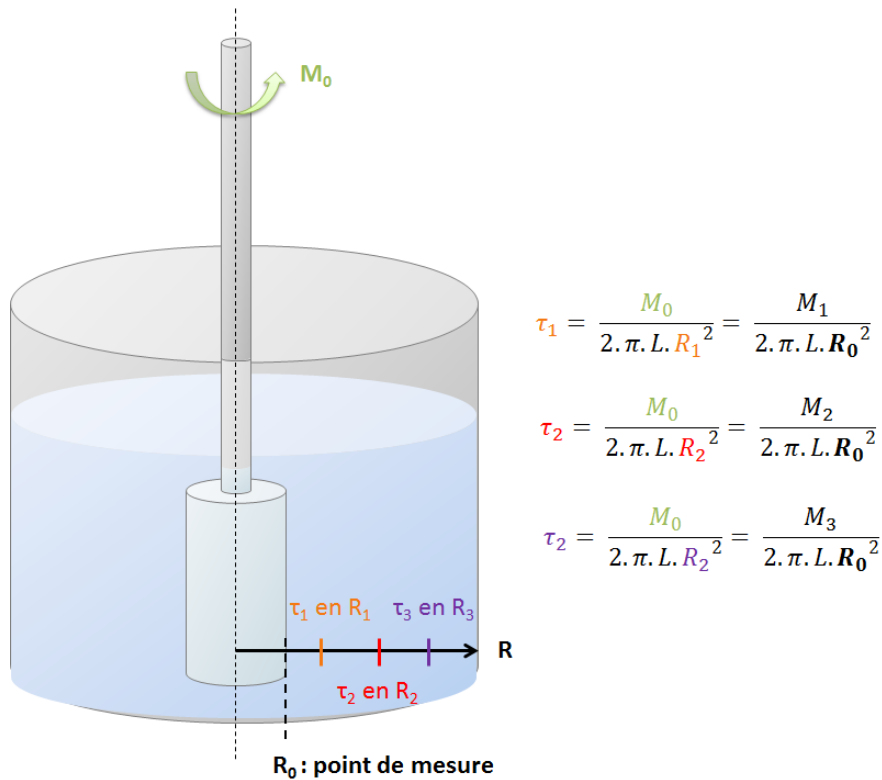


Figure II- 13 : Principe de la méthode de reconstruction du profil des vitesses et/ou des déformations au sein de l'entrefer d'une géométrie Couette

2.3.2 Etude de la transition solide-liquide des boues par la méthode de reconstruction du profil des vitesses et des déformations

Des courbes de l'évolution de la déformation et du gradient de cisaillement au sein de l'entrefer, pour différents temps de cisaillement, ont été présentées par Baudez [Baudez, 2009] (Figure II- 14). Chaque position de l'entrefer, c'est-à-dire chaque rayon, correspond à une valeur différente de contrainte. Plus le rayon est élevé, plus la contrainte subie par l'échantillon est faible.

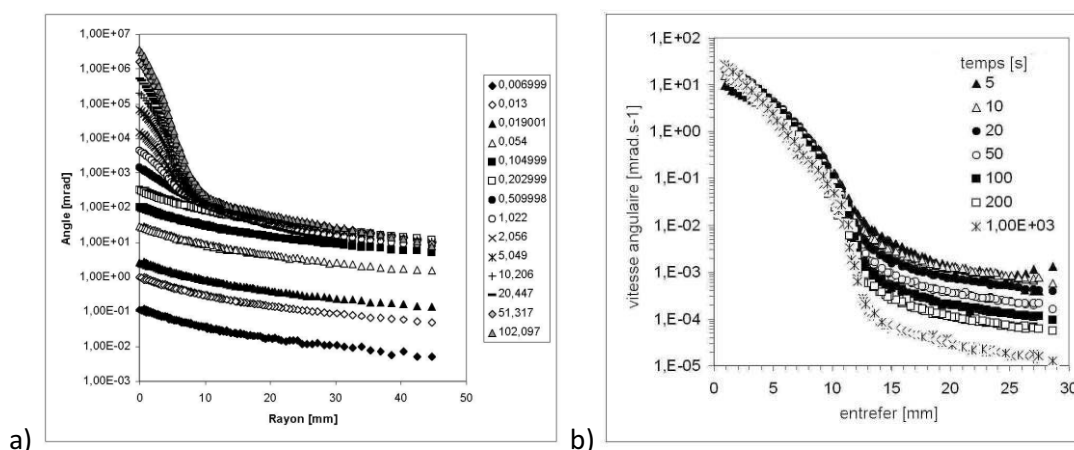


Figure II- 14 : Evolution à l'intérieur de l'échantillon, au cours du temps, lorsqu'on applique un couple constant, de a) l'angle de déformation (boue à 4.4% de matière sèche) et b) la vitesse de déformation (boue à 1.5% de matière sèche) [Baudez, 2009]

Aux premiers instants du cisaillement, la boue se déforme de manière homogène dans tout l'entrefer. Les courbes d'angle de déformation φ en fonction de la position dans l'entrefer r , et donc

de la contrainte, sont parallèles pour chaque moment du cisaillement ($t_{\text{cisaillement}} < 0.5s$). Les courbes $\varphi(r, t)$ divisées par un coefficient $\varphi(r_0, t)$ se superposent (Figure II- 15). L'effet du rayon (i.e. de la contrainte) et du temps peuvent alors être découplés :

$$\varphi(r, t) = f(r) \cdot g(r_0, t)$$

Equation II. 12

Cela permet de dire qu'aux premiers instants du cisaillement, le comportement du matériau est de type viscoélastique linéaire quelle que soit la contrainte appliquée localement.

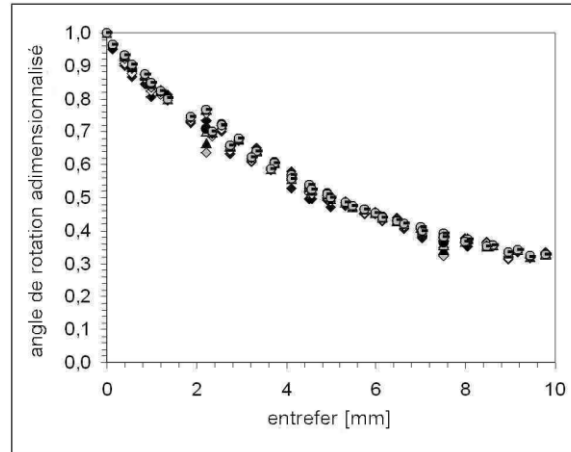


Figure II- 15 : Angle de rotation adimensionné en fonction de la position dans l'entrefer pendant les premiers instants du cisaillement [Baudez, 2009].

En revanche, aux temps longs, le comportement des boues considérées n'est plus homogène au sein de l'entrefer. Au voisinage de la géométrie mobile, les courbes décrivant l'évolution de la vitesse de déformation sont superposées : la boue s'écoule en régime permanent. Cet écoulement permanent apparaît uniquement au-delà d'un gradient de cisaillement non nul.

Or on considère de manière usuelle qu'un matériau est dans son régime liquide, et donc comme subissant un écoulement, à partir du moment où le gradient de cisaillement est non nul. Ainsi, pour des valeurs de gradient de cisaillement non nulles mais inférieures au gradient critique pour lequel un écoulement permanent est observé, le comportement du matériau ne peut pas être totalement expliqué par des effets visqueux. Des effets solides interviennent donc dans le comportement du matériau y compris sous gradient de cisaillement non nul, ce qui implique une cohabitation d'effets élastiques et d'effets visqueux.

Lorsqu'on s'éloigne du mobile, la boue est de plus en plus solide. Aux abords de la géométrie fixe, le comportement de la boue est viscoélastique linéaire quel que soit le temps de cisaillement.

Baudez [Baudez, 2008] considère que le comportement de la boue au sein de l'entrefer peut être divisé en trois zones distinctes au sein de l'entrefer :

- Une première zone aux abords de la géométrie fixe, pour laquelle le comportement de la boue est viscoélastique linéaire tant qu'une déformation critique n'a pas été atteinte. Plus la contrainte est élevée, plus cette déformation critique est atteinte pour des temps courts.

- Une seconde zone aux abords de la géométrie mobile, délimitée par un rayon critique, pour laquelle la boue présente un viscoélastique solide aux premiers instants suivi d'un comportement visqueux
- Une zone intermédiaire, pour laquelle le comportement de la boue est solide aux premiers instants, puis présente un comportement visqueux avant d'être solide de nouveau. L'existence de cette zone suppose une cohabitation d'effets élastiques et visqueux, et une compétition entre ces effets.

La transition d'un état solide à un état liquide est donc continue et progressive, et non abrupte comme le suggère la modélisation de la transition solide-liquide par une contrainte seuil. Il semble donc logique de modéliser le comportement des boues par un modèle continu capable de tenir compte de cette transition progressive.

Baudez [Baudez, 2008] conclut en proposant de considérer que la déformation totale est simplement la somme d'un terme visqueux γ_v et d'un terme viscoélastique solide γ_{v-e} :

$$\gamma = \gamma_v + \gamma_{v-e}$$

Equation II. 13

2.4 Bilan sur la problématique des boues

La littérature met en évidence la nécessité de tenir compte d'une viscosité infinie afin d'éviter la prédiction, aux gradients de cisaillements infinis, d'une viscosité inférieure à la viscosité de l'eau, ce qui serait une aberration.

Nous avons de plus mis en lumière une difficulté à modéliser le comportement des boues par une simple loi d'écoulement à seuil de contrainte. En effet, la détermination de la valeur du seuil de contrainte n'est pas intrinsèque au matériau mais dépend des conditions expérimentales telles que la durée du cisaillement imposé au matériau. La transition solide-liquide des boues est continue et progressive, et non pas abrupte et apparaissant à une valeur constante de contrainte seuil comme le modèle de Herschel—Bulkley, communément utilisé pour décrire le comportement des boues, le laisse penser.

Les boues présentent donc trois gammes de comportement :

- Un comportement solide viscoélastique linéaire aux contraintes faibles
- Une zone intermédiaire où cohabitent des effets solides et des effets visqueux aux contraintes intermédiaires
- Un comportement purement visqueux, atteinte pour une vitesse de cisaillement non nulle, pour pouvant être décrite en première approximation par une loi de puissance tronquée.

Ce dernier régime de comportement, purement visqueux, semble donc être atteint non pas pour une contrainte seuil mais pour une vitesse de déformation seuil, non nulle.

L'existence de ces trois régimes de comportement, solide, intermédiaire entre le solide et le liquide, puis liquide (Figure II- 16), est cohérente avec les résultats obtenus précédemment par Baudez et Coussot [Baudez and Coussot, 2001].

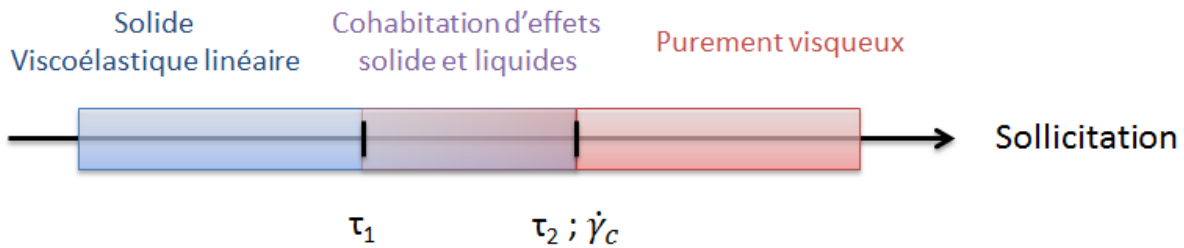


Figure II- 16 : Présentation des trois régimes de comportement mis en évidence pour les boues d'épuration

La reconstruction du profil des vitesses au sein de l'entrefer d'une géométrie Couette a également mis en évidence que le phénomène de transition solide-liquide était gouverné par une déformation locale critique plutôt que par une contrainte critique. Ainsi, une décomposition de la déformation totale en la somme d'un terme viscoélastique et d'un terme visqueux semble adapté à la description du comportement rhéologique des boues [Baudez, 2008].

Les courbes de complaisance en réponse à des essais de fluage pour différents temps de repos, obtenues par Tabuteau [Tabuteau, Coussot, 2006] (Figure II- 7) et réduites par le temps de repos élevé à une puissance n mettent en évidence l'existence, non pas d'une déformation ou d'une contrainte critique, mais d'une complaisance critique sous laquelle le comportement du matériau est transitoire et au-delà duquel est observé un écoulement.

La modélisation du comportement rhéologique des boues, et en particulier du phénomène de transition solide-liquide, est encore à améliorer afin de mettre en lien la réalité physique qu'est le caractère progressif de la transition, avec une continuité mathématique. C'est ce que l'on souhaite approfondir dans ces travaux.

On peut cependant se demander si la modélisation de la transition solide-liquide par un modèle continu, qui remettrait en cause la définition d'une unique contrainte seuil, concerne uniquement les boues d'épuration, ou peut être élargie à d'autres matériaux pâteux. En effet, des similitudes ont été mises en évidence entre le comportement rhéologique de boues d'épuration et celui de gels polymériques ou de suspensions colloïdales : les boues étant un matériau fermentescible au comportement difficile à caractériser ([Jorand, Zartarian, et al., 1995],[Baudez, 2006]), de nombreux auteurs se sont intéressés à la définition de matériaux modèles pouvant servir à caractériser le comportement des boues tout en s'affranchissant des problèmes de reproductibilité des résultats liés au caractère fermentescible des boues.

D'un point de vue physique, les boues peuvent être vues comme une suspension de particules suspendues dans un fluide contenant des exo-polymères solubles (EPS) qui tendent à former une structure tri-dimensionnelle de type gel ([Wingender, Neu, et al., 1999],[Baudez, Gupta, et al., 2013],[Eshtiaghi, Markis, et al., 2013]) (Figure II- 17). Ainsi, il apparaît évident que les boues vont présenter des similitudes de comportement avec les suspensions colloïdales et les gels polymériques, comme cela avait été proposé par Baudez et Coussot [Baudez and Coussot, 2001] qui rapprochent les propriétés viscoélastiques à seuil des boues au comportement des suspensions polymériques et les propriétés de fluide thixotrope à seuil à celui des suspensions colloïdales.

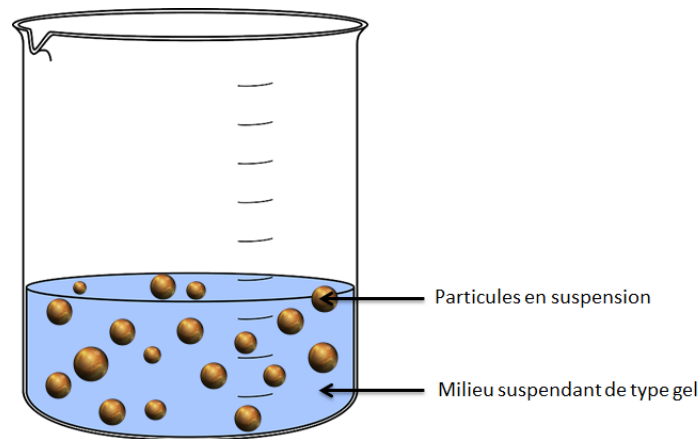


Figure II- 17 : Représentation d'une boue d'épuration d'un point de vue physique, sous la forme d'une suspension de particules dans une structure tri-dimensionnelle de type gel

Ainsi, une suspension de kaolin est couramment utilisée pour modéliser le comportement de boues activées en régime liquide en raison de leur forte similitude de comportement [Héritier, Roux, et al., 2010]. Un gel de Carbopol peut également être utilisé comme matériau modèle dans l'étude du comportement rhéologique des boues d'épuration ([Baudez, 2001], [Tabuteau, 2005]).

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons à ces deux types de matériaux, un gel polymérique pour son comportement rhéo-fluidifiant à seuil, et une suspension colloïdale pour son comportement thixotrope à seuil, afin de voir s'il est possible de modéliser ces trois types de matériaux, i.e. les boues d'épuration, les suspensions colloïdales et les gels polymériques, avec un modèle unique.

Les gels colloïdaux et les suspensions colloïdales étant des matériaux modèles, nous allons également voir s'il est plus simple de préciser la notion de seuil pour ces matériaux, et si ceux-ci peuvent nous apporter des informations concernant le comportement des boues d'épuration, difficiles à caractériser.

3 Rhéologie des gels de Carbopol

Un gel polymérique est un réseau tri-dimensionnel de polymères enchevêtrés, suspendus dans un fluide qui est le constituant majoritaire. Le terme carbopol désigne une famille d'hydrogels polymériques constitués de polymères à haut poids moléculaire [Putz, Burghilea, 2009]. Le carbopol est couramment utilisé comme matériau modèle pour l'étude des propriétés rhéologiques de matériaux à seuil ([Putz, Burghilea, 2009], [Gutowski, Lee, 2012]) car c'est un matériau à seuil quasi-idéal puisqu'il est très peu thixotrope [Dimitriou, Ewoldt, et al., 2013]. De plus, il est stable chimiquement, facile à préparer, peu cher et propre.

Comme évoqué précédemment (§II.2.4), ce matériau ayant déjà été utilisé précédemment comme matériau modèle pour l'étude de boues d'épuration ([Baudez, 2001], [Tabuteau, 2005]), il est parfaitement approprié pour la caractérisation et la modélisation de la transition solide-liquide des boues d'épuration. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur ce matériau.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons présenter les principales connaissances actuelles sur le comportement rhéologique de ce matériau.

3.1 Modélisation courante du comportement rhéologique du carbopol

Ce matériau dit « simple » est couramment décrit par une contrainte seuil au-dessous de laquelle le matériau est solide et au-delà de laquelle il est liquide. Ainsi, le comportement rhéologique du matériau en régime permanent au-delà du seuil est généralement décrit par un modèle d'Herschel-Bulkley ([Oppong and De Bruyn, 2007],[Piau, 2007],[Coussot, Tocquer, et al., 2009],[Divoux, Tamarii, et al., 2010],[Dimitriou, Ewoldt, 2013]). Sous le seuil, le modèle de Kelvin-Voigt est utilisé pour décrire le comportement macroscopique du matériau [Benmouffok-Benbelkacem, Caton, et al., 2010].

Les modèles de la littérature imposent donc souvent l'existence d'un seuil de contrainte bien défini, et une transition abrupte entre les régimes solide et liquide.

Ce seuil de contrainte dépend de la concentration en Carbopol. En effet, Uhlherr et al. [Uhlherr, Guo, et al., 2005] ont démontré une augmentation du seuil de contrainte avec la concentration en Carbopol (Figure II- 18).

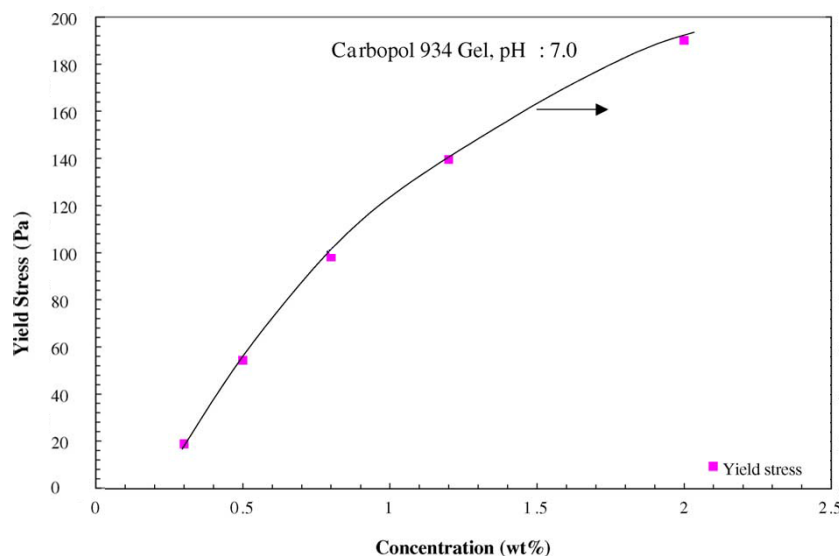


Figure II- 18 : Effet de la concentration sur la contrainte seuil du gel de Carbopol [Uhlherr, Guo, 2005]

Piau [Piau, 2007] puis Gutowski et al. [Gutowski, Lee, 2012] ont de plus mis en évidence une absence de seuil pour les contraintes les plus faibles. Il existe donc une concentration critique sous laquelle le matériau ne présente pas de seuil, et au-delà de laquelle un seuil de contrainte apparaît.

3.2 Résultats expérimentaux sur le comportement du gel de Carbopol : vers une remise en question de la notion de contrainte seuil

Dans le paragraphe précédent, nous avons évoqué le caractère « simple » de ce matériau, et présenté les modèles d'écoulement couramment utilisés pour décrire le gel de Carbopol. Ces modèles sont généralement basés sur la définition d'un seuil de contrainte sous lequel le comportement du matériau est solide, et au-delà duquel il est liquide. Ils définissent donc une transition abrupte entre un comportement solide décrit par un modèle de Kelvin-Voigt, et un comportement liquide décrit par un modèle de Herschel-Bulkley.

Putz et al. [Putz, Burghilea, 2009] proposent cependant de décrire le comportement du Carbopol sous la forme de trois régimes de comportement, en fonction de la contrainte qui lui est appliquée, ce qui rappelle les observations faites sur les boues d'épuration :

- Un régime solide purement Hookéen aux faibles contraintes
- Un régime intermédiaire correspondant à une coexistence entre un comportement purement solide et un régime purement liquide
- Un régime visqueux généralement décrit par un modèle d'Herschel-Bulkley ([Dimitriou, Ewoldt, 2013],[Piau, 2007])

Cette description est en opposition avec les modèles précédemment présentés, puisqu'elle suppose non pas une transition abrupte, comme le supposerait une contrainte seuil, mais une transition solide-liquide progressive et matérialisée par la coexistence d'effets solides et visqueux sur une gamme de contraintes.

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les principaux résultats expérimentaux de la littérature pour caractériser le comportement rhéologique de ce matériau, afin de confronter les modèles actuellement utilisés à la réalité expérimentale.

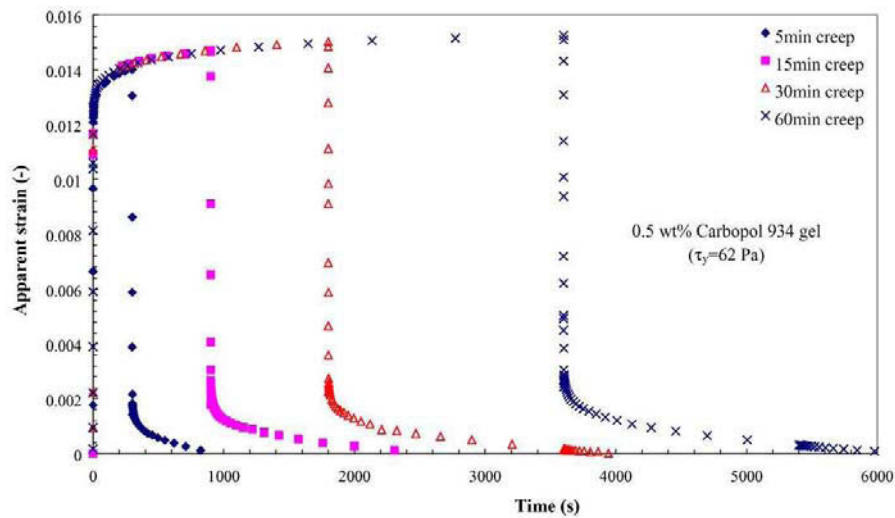
3.2.1 Etude du régime solide par recouvrement de la contrainte

Des essais de fluage-recouvrement ont été appliqués par Uhlherr et al. [Uhlherr, Guo, 2005]. Les résultats sont présentés par la Figure II- 19.

Ceux-ci mettent en évidence un recouvrement total de la déformation lorsque la contrainte appliquée est très inférieure au seuil, ce qui confirme l'hypothèse de l'existence d'un régime purement élastique aux contraintes faibles.

Lorsque la contrainte est augmentée, mais toujours inférieure au seuil, le résultat obtenu est caractéristique d'un comportement viscoélastique. Une partie de la sollicitation est stockée, et une partie est restituée sous forme d'une dissipation visqueuse. On a donc cohabitation d'effets élastiques et d'effets visqueux. Ce résultat confirme l'existence d'un régime de comportement intermédiaire entre le régime solide et le régime liquide, et va donc à l'encontre de la description de la transition solide-liquide par une simple contrainte seuil.

a)



b)

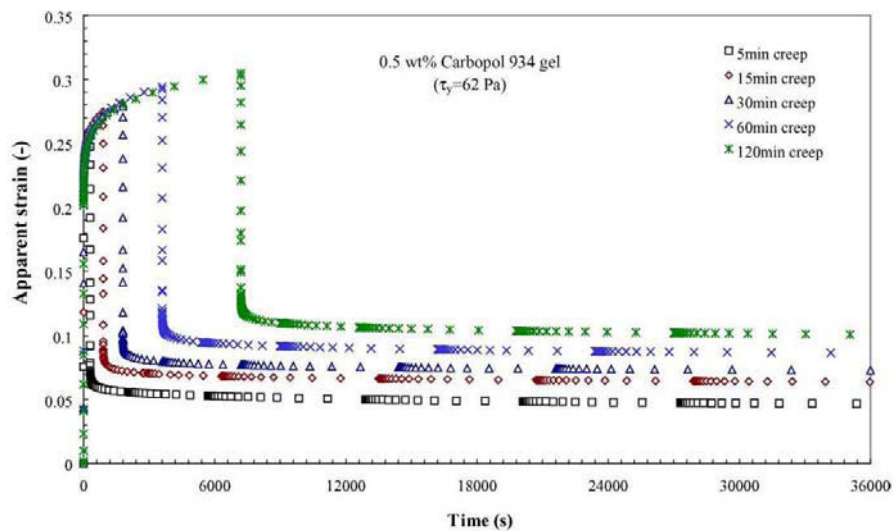


Figure II- 19 : Réponse en déformation lors de l'application d'essais de fluage-recouvrement de Carbopol soumis à a) 4Pa et b) 45Pa et [Uhlherr, Guo, 2005]

3.2.2 Etude de la transition solide-liquide : rampes de contrainte, reconstruction du profil des déformations et fluage

3.2.2.1 Application d'une rampe de contrainte

Uhlherr et al. [Uhlherr, Guo, 2005] ont observé la réponse en contrainte en fonction de la déformation et du gradient de cisaillement lors de l'application de rampes de contraintes, à différentes vitesses de montée en contrainte (Figure II- 20).

Aux contraintes faibles, la réponse en contrainte est proportionnelle à la déformation. Dans cette même gamme de contraintes, la relation entre la contrainte et le gradient de cisaillement dépend de la rampe de montée en contrainte. Ainsi, ces essais mettent en évidence une réponse élastique de type Hookéenne aux contraintes faibles.

Aux contraintes élevées, la réponse en contrainte avec la déformation dépend de la vitesse de montée en contrainte, tandis que la relation entre la contrainte et le gradient de vitesse est

indépendante de la rampe de contrainte. Ce résultat est typique d'un comportement visqueux caractérisé par une viscosité constante.

Un plateau de contrainte sépare les deux régimes. Il apparaît clairement que ce plateau traduit une transition entre un régime solide élastique observé aux contraintes faibles et un régime liquide purement visqueux observé aux contraintes élevées.

Ce résultat confirme l'existence d'une zone intermédiaire entre un comportement purement solide et un comportement purement liquide, et remet de fait en question la définition d'une contrainte seuil unique.

Ce plateau de contrainte est également décrit par le modèle de Herschel-Bulkley, et modélisé par une contrainte seuil traduisant un comportement solide. Au regard des résultats obtenus par Uhlherr et al., la contrainte seuil définie par le modèle de Herschel-Bulkley peut être interprétée comme une cohabitation d'effets élastiques et visqueux en écoulement. Ainsi, l'écoulement permanent purement visqueux correspondrait à la loi de puissance, observée au-delà d'un gradient de cisaillement critique non nul, ce qui est cohérent avec la loi de puissance tronquée définie pour les boues et présentée au paragraphe II.2.2. L'écart de la courbe d'écoulement à la loi de puissance et menant à un plateau de contrainte se traduit alors par une apparition puis une augmentation d'effets solides qui cohabitent avec les effets liquides.

Ainsi, les évolutions du seuil de contrainte avec l'histoire du matériau, observée pour les matériaux thixotropes, reflètent une apparition plus ou moins tardive des effets élastiques avec l'histoire du matériau. Par exemple, lorsque le temps de cisaillement est augmenté, l'écoulement permanent est observé pour des contraintes plus faibles. Le matériau, plus fluide, présente une apparition des effets élastiques plus tardive.

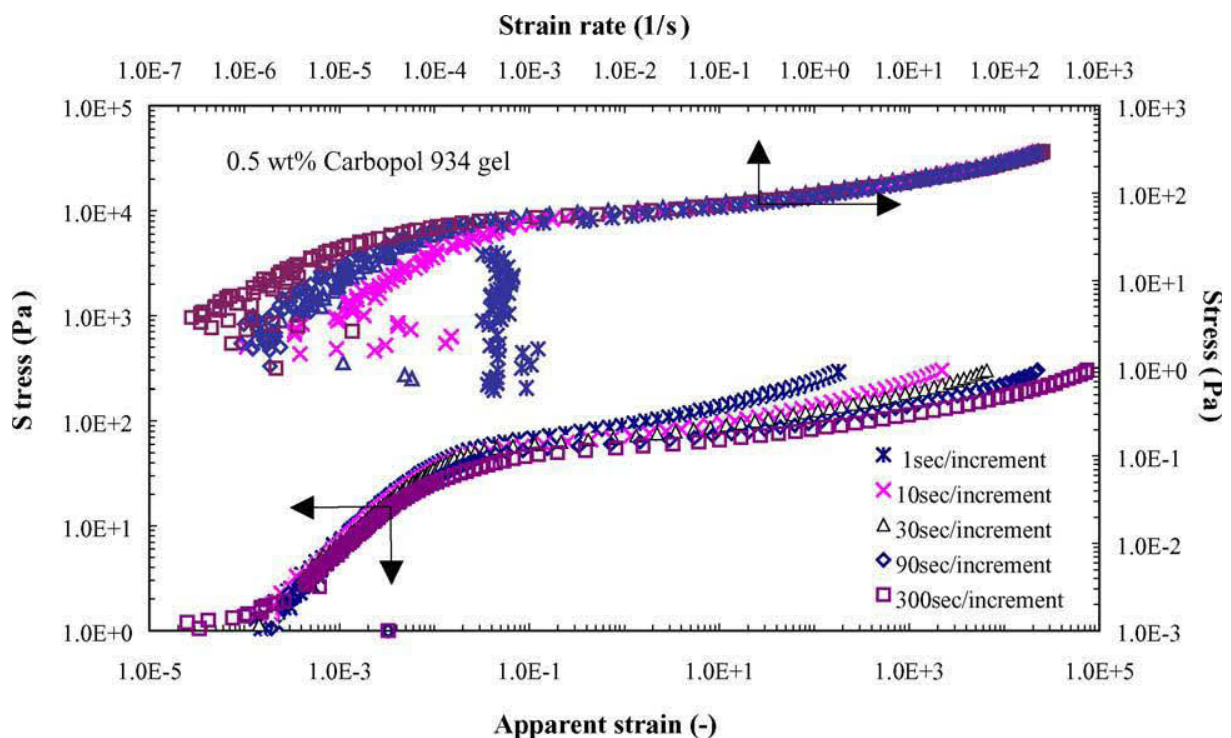


Figure II- 20 : Réponse en déformation et en gradient de cisaillement lors de l'application de rampes de contraintes à différentes vitesses de montée en contrainte [Uhlherr, Guo, 2005]

3.2.2.2 Reconstruction du profil des déformations au sein de l'entrefer d'une géométrie Couette

Baudez et Coussot [Baudez and Coussot, 2004] ont étudié le comportement rhéologique du gel de Carbopol par reconstruction du profil des déformations au sein de l'entrefer d'une géométrie Couette (Figure II- 21). Le principe de cette méthode est présenté au paragraphe II.2.3.1.

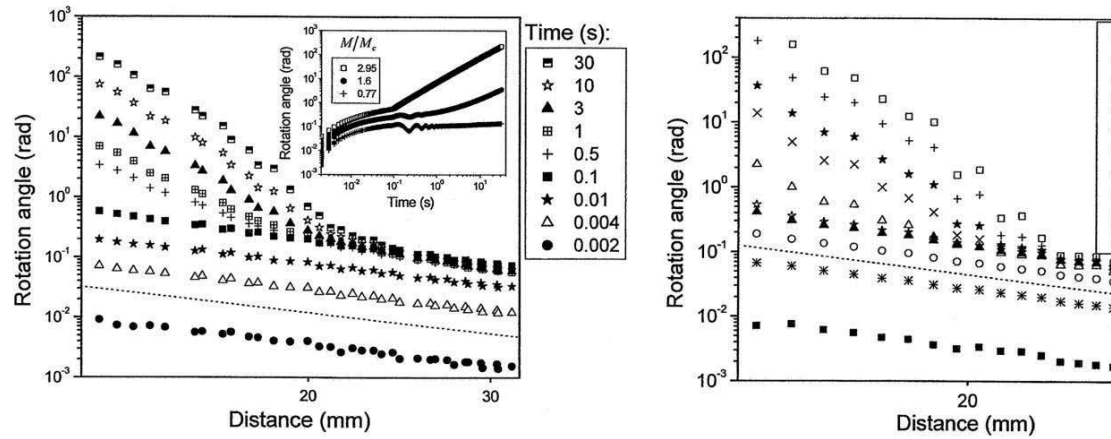


Figure II- 21 : Reconstruction du profil des déformations au sein de l'entrefer en fonction du temps lors du fluage d'un gel de Carbopol [Baudez and Coussot, 2004]

L'allure des courbes obtenues est très proche de celle obtenue pour la boue (§II.2.3.2). Durant les premiers instants du cisaillement, le gel de Carbopol se déforme de manière homogène au sein de l'entrefer. Pour un temps inférieur à 0.1s, les courbes de déformation en fonction de la position dans l'entrefer sont parallèles, ce qui est caractéristique d'un comportement de type viscoélastique linéaire.

En revanche, aux temps longs, le comportement du gel n'est plus homogène au sein de l'entrefer. Aux abords du mobile, le gel s'écoule en régime permanent. En revanche, lorsqu'on s'éloigne du mobile, celle-ci est de plus en plus solide. On remarque de plus, tout comme dans le cas de la boue, que la transition entre l'état solide et l'état liquide est progressive et continue, et non abrupte comme la définition d'une contrainte seuil pourrait le suggérer.

3.2.2.3 Essais de fluage

Uhlherr et al. [Uhlherr, Guo, 2005] ont étudié le comportement du gel de Carbopol sous différentes valeurs de contrainte constante au cours du temps. Les résultats obtenus sont présentés par la Figure II- 22.

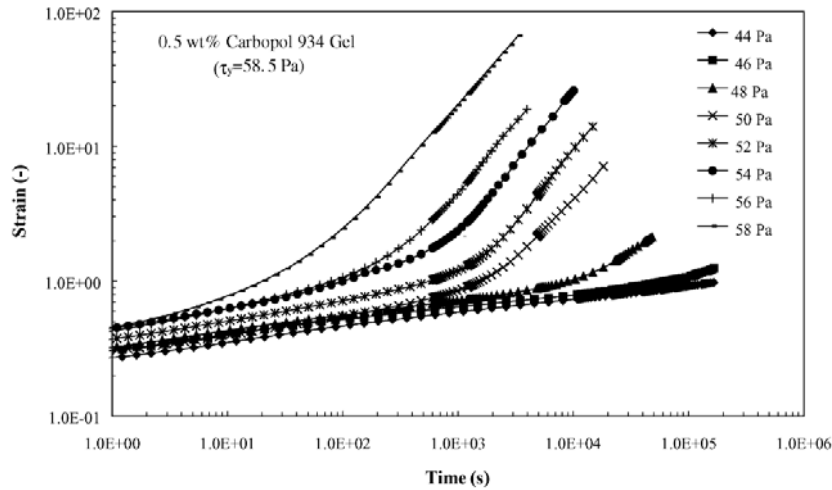


Figure II- 22 : Evolution temporelle de la déformation apparente lors de l'application de différents niveaux de contrainte constante [Uhlherr, Guo, 2005]

Quelle que soit la contrainte appliquée, on observe une réponse élastique aux premiers instants, suivie d'un accroissement de pente correspondant à l'apparition d'effets visqueux. Enfin, aux contraintes élevées, le comportement du matériau tend vers une valeur de gradient de cisaillement constante aux temps longs, traduisant un écoulement.

La partie transitoire correspondant à l'apparition d'effets visqueux est de plus en plus courte avec les contraintes élevées, jusqu'à ne plus être observée.

L'étude confirme donc l'existence des trois régimes de comportement (élastique, cohabitation d'effets élastiques et visqueux, puis visqueux) quelle que soit la contrainte appliquée. En effet, il est suggéré qu'une augmentation du temps de l'essai peut faire apparaître un écoulement, dont la valeur du gradient de cisaillement serait faible, même pour des contraintes inférieures à la contrainte seuil usuelle. La définition du seuil de contrainte serait alors dépendante du temps d'application de la contrainte, et donc des conditions opératoires.

La description de la transition solide-liquide par une contrainte seuil paraît donc inadaptée, puisque ce paramètre ne serait pas intrinsèque au matériau.

L'existence de ces trois régimes (solide, intermédiaire et liquide) quelle que soit la contrainte appliquée suppose donc l'existence, aux premiers instants, d'une réponse solide du matériau y compris au-delà du seuil usuel. Elle suppose également, pour des contraintes inférieures au seuil, l'existence d'effets visqueux.

De même, Dimitriou et al. [Dimitriou, Ewoldt, 2013] ont démontré l'existence d'une réponse élastique aux temps courts, suivie d'une période de fluage. Ils ont de plus mis en évidence, lorsque la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil usuelle, une évolution de la viscosité apparente en loi de puissance du temps selon l'expression :

$$\eta \approx t^{0.9}$$

Equation II. 14

Lorsque la contrainte appliquée est supérieure au seuil, en revanche, la viscosité apparente tend rapidement vers une valeur constante, traduisant un écoulement.

Cette augmentation de la viscosité apparente avec le temps de cisaillement, pour une même contrainte appliquée inférieure à la contrainte seuil usuelle, traduit une diminution de la dissipation visqueuse dans le temps. Ainsi, puisque la sollicitation est constante et que la dissipation visqueuse diminue, une part de plus en plus importante de l'énergie apportée par la sollicitation est stockée. Le comportement du matériau est donc de plus en plus solide à mesure que le temps de cisaillement augmente.

Ce résultat peut être rapproché des résultats observés par Baudez [Baudez, 2008] pour les boues d'épuration. En effet, il a été observé une augmentation de la contrainte seuil, et donc des effets solides, avec le temps de cisaillement. Cette augmentation des effets solides pour les boues a été observée pour des vitesses de cisaillement non nulles, donc en écoulement, mais inférieures à une valeur critique.

Ainsi, on a une compétition entre les effets liquides et les effets solides pendant le cisaillement. Lorsque la contrainte est faible, les effets solides semblent prendre de l'ampleur au détriment des effets visqueux.

Caton et Baravian [Caton and Baravian, 2008] ont présenté pour cinq matériaux à seuil différents dont le Carbopol (gel de coiffure, gel de Carbopol, moutarde, ketchup et mayonnaise) l'évolution du gradient de cisaillement en fonction de la déformation (Figure II- 23) en réponse à des essais de fluage pour différentes contraintes choisies telles que le comportement des matériaux soit observé à la fois sous le seuil usuel et au-delà du seuil usuel.

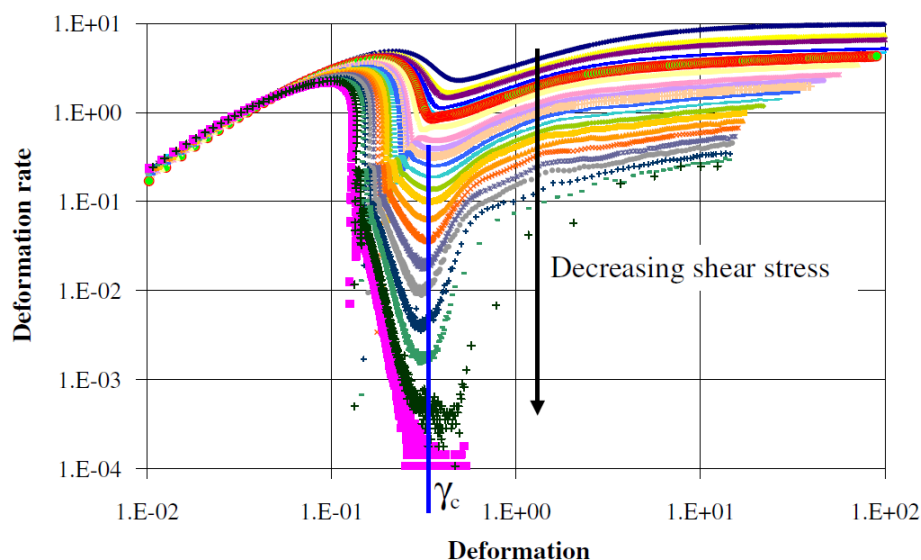


Figure II- 23 : Evolution du gradient de cisaillement en fonction de la déformation en réponse à des essais de fluage à différentes contraintes [Caton and Baravian, 2008].

Cette étude met en évidence plusieurs régimes de comportement pour ces 5 matériaux : tout d'abord, quelle que soit la contrainte, le gradient de cisaillement évolue comme une loi de puissance du temps, ce qui confirme les résultats de Dimitriou et al. (Equation II. 14). Lorsque la déformation augmente, on observe ensuite un minimum de gradient de cisaillement, qui correspond à un

changement important dans le comportement du matériau. Celui-ci apparaît pour une valeur de déformation unique quelle que soit la contrainte appliquée, et semble donc être une caractéristique intrinsèque au matériau. La présence de cette déformation de transition suggère que les mécanismes de fluage sont contrôlés au moins partiellement par la déformation plutôt que par la contrainte. Celle-ci suppose également de définir une déformation seuil plutôt qu'une contrainte seuil. Ce minimum est suivi par un écoulement lorsqu'une contrainte minimum est appliquée.

Ces résultats montrent que le seuil de contrainte tel qu'il est défini dépend des conditions expérimentales, et que les mécanismes de transition solide-liquide semblent plutôt régis par la déformation que par la contrainte.

Cependant, une transition solide-liquide caractérisée par une déformation seuil unique suppose un seuil bien défini sous lequel le comportement du matériau est purement solide et au-delà duquel il se comporte comme un liquide purement visqueux. Cette notion reste contradictoire avec l'existence d'un régime de comportement intermédiaire entre le solide et le liquide pour lequel cohabitent des effets élastiques et des effets visqueux. Malgré la « simplicité » de ce matériau, la prise en compte de la transition solide-liquide dans les modèles reste donc insuffisante.

4 Rhéologie des suspensions colloïdales

Une suspension colloïdale est la dispersion homogène de particules de petite taille (comprise entre 1nm et 1 μ m) dans un fluide suspendant. Les suspensions colloïdales sont couramment utilisées pour l'étude des matériaux à seuil thixotropes. Elles présentent une large gamme de comportements rhéologiques en fonction de la nature et de la force des interactions entre les particules, et la nature du fluide suspendant ([Khan and Zoeller, 1993],[Yziquel, Carreau, et al., 1999]) par exemple.

Lorsque des forces attractives dominent, le matériau présente un comportement non-Newtonien, et présente deux propriétés prépondérantes : il est thixotrope à seuil ([Guo, Yu, et al., 2009],[Ovarlez and Chateau, 2008],[Yziquel, Carreau, 1999]).

C'est le cas des suspensions aqueuses d'argile par exemple, qui sont souvent utilisées pour l'étude de fluides à seuil thixotropes. En effet, elles sont peu chères, faciles à préparer et propres. Leur formulation est simple puisque pour la bentonite ou le kaolin par exemple, il est possible de former des suspensions stables de ces argiles dans l'eau sans ajout d'additif.

De plus, comme nous l'avons montré précédemment (§II.2.4), les suspensions d'argile ont déjà été utilisées comme matériau modèle pour l'étude du comportement rhéologique de boues d'épuration en raison de leurs similitudes de comportement [Héritier, Roux, 2010]. C'est pourquoi nous nous intéresserons plus particulièrement à ce type de suspensions.

Le comportement en régime permanent des suspensions d'argile est bien décrit par un modèle de Herschel-Bulkley ([Coussot and Piau, 1994],[Luckham and Rossi, 1999]). La transition solide-liquide du matériau est alors explicitée au moyen d'un seuil de contrainte.

Cependant, Toorman [Toorman, 1997] met en évidence, pour des suspensions d'argile, la nécessité de définir deux contraintes seuil : une contrainte seuil dynamique, nécessaire pour maintenir l'écoulement lorsque celui-ci est établi, et une contrainte seuil statique, supérieure à la précédente, nécessaire à la mise en place d'un écoulement lorsque le matériau était précédemment au repos.

La définition d'une unique contrainte seuil, pour ce matériau modèle, ne semble donc pas si évidente. Les principaux résultats expérimentaux obtenus sur des suspensions colloïdales, et principalement des suspensions argileuses, concernant la transition solide-liquide et le caractère thixotrope de ce matériau, sont présentés dans ce paragraphe.

4.1 Caractérisation de la transition solide-liquide

4.1.1 Essais de fluage

Uhlherr et al. [Uhlherr, Guo, 2005] ont étudié le comportement d'une suspension de kaolin sous différents niveaux de contrainte, maintenus constants dans le temps.

L'évolution de la déformation apparente dans le temps (Figure II- 24) met en évidence trois régimes de comportement du matériau. Aux temps courts, quelle que soit la contrainte appliquée, une réponse élastique est mesurée, suivie par un phénomène de fluage. Enfin, pour les contraintes les plus élevées, un brusque changement de pente est observé, traduisant le passage d'un régime solide à l'apparition d'un écoulement permanent.

Plus la contrainte appliquée est élevée, plus l'écoulement permanent est atteint pour des temps courts. La définition usuelle du seuil de contrainte suppose de considérer que le seuil de contrainte est la contrainte minimale à partir de laquelle un écoulement est observé (ici 41Pa). Cependant, si le temps de cisaillement avait été limité à 300s, l'écoulement n'aurait pas été observé pour les contraintes les plus faibles, et la valeur de la contrainte seuil aurait été surestimée (47Pa dans cet exemple). De même, on peut supposer qu'un allongement du temps d'application de la contrainte mènerait à l'observation d'un écoulement pour des contraintes inférieures à 41Pa, dans les conditions expérimentales choisies par l'opérateur.

Une simple analyse de ces essais de fluage met donc en évidence, pour cette suspension de kaolin, le fait que la détermination du seuil de contrainte dépend des conditions expérimentales. Comme pour le carbopol et la boue d'épuration, la contrainte seuil n'apparaît pas comme un paramètre intrinsèque au matériau, mais dépend des choix expérimentaux réalisés par l'opérateur.

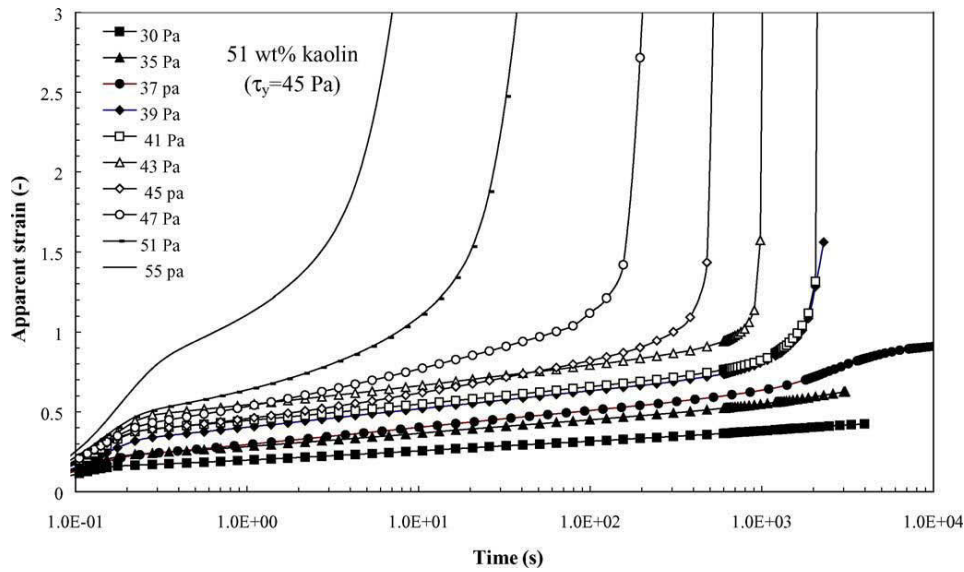


Figure II- 24 : Evolution de la déformation apparente en fonction du temps de cisaillement en réponse à l'application d'une contrainte constante, pour différents niveaux de contrainte, pour une suspension aqueuse de kaolin [Uhlherr, Guo, 2005].

Pour ces mêmes essais de fluage, l'évolution du gradient de cisaillement a également été observée (Figure II- 25). Aux temps courts, une réponse quasi-indépendante de la contrainte appliquée est observée, correspondant à une réponse élastique du matériau [Uhlherr, Guo, 2005]. On observe ensuite une diminution continue du gradient de cisaillement. Lorsque la contrainte imposée est faible, le gradient de cisaillement décroît de plusieurs décades, laissant supposer un arrêt de l'écoulement (qui correspond au phénomène de fluage précédemment évoqué). Pour des contraintes plus élevées, le gradient de cisaillement atteint un minimum avant de tendre vers un plateau, correspondant à l'écoulement permanent. Le minimum de gradient de cisaillement observé correspond à un changement important dans le comportement du matériau, et traduit donc la transition entre le comportement solide et le comportement liquide. Celle-ci apparaît pour différentes valeurs de gradient de cisaillement en fonction de la contrainte imposée.

Ainsi, la définition d'une contrainte seuil ou d'un gradient de cisaillement seuil semble poser problème. Uhlherr et al. proposent de définir plutôt une déformation seuil. En effet, ils suggèrent que la déformation subie par le matériau se cumule jusqu'à observer un changement de comportement du matériau.

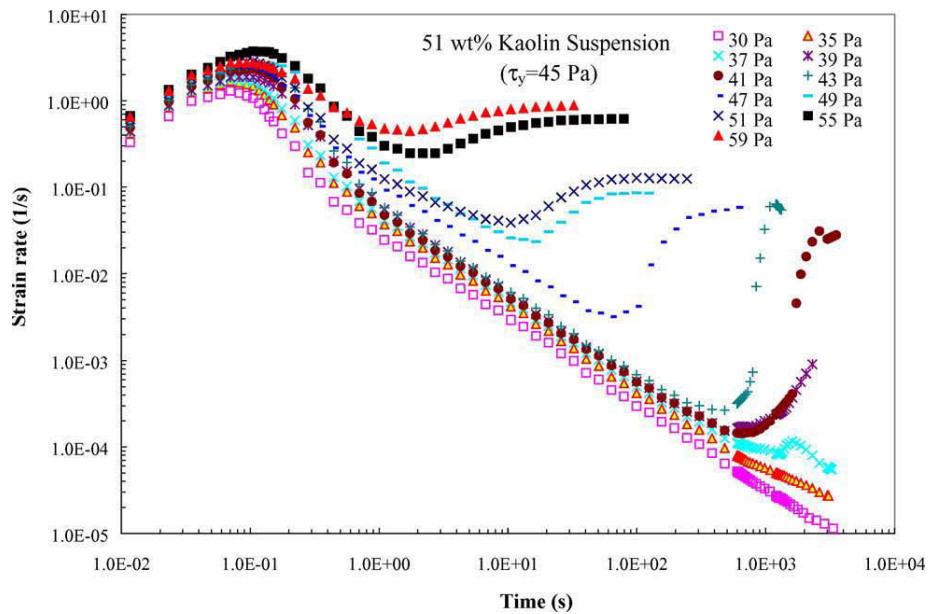


Figure II- 25 : Evolution du gradient de cisaillement en fonction du temps de cisaillement en réponse à l'application d'une contrainte constante, pour différents niveaux de contrainte, pour une suspension aqueuse de kaolin [Uhlherr, Guo, 2005].

4.1.2 Rampes de contrainte

L'évolution de la contrainte en fonction de la déformation apparente et du gradient de cisaillement en réponse à l'application de rampes de contrainte à différentes vitesses de montée en contrainte est présentée dans la Figure II- 26. L'allure des courbes observées est similaire à celle précédemment présentée pour le gel de Carbopol (§II.3.2.2.1).

Celle-ci met en évidence l'existence de trois zones de comportement :

- Une réponse solide aux faibles valeurs de déformation
- Un plateau de contrainte traduisant une transition progressive du régime solide vers le régime liquide
- Une réponse liquide aux gradients de cisaillement élevés, caractérisée par une réponse en contrainte en fonction du gradient de cisaillement indépendante de la vitesse de montée en contrainte

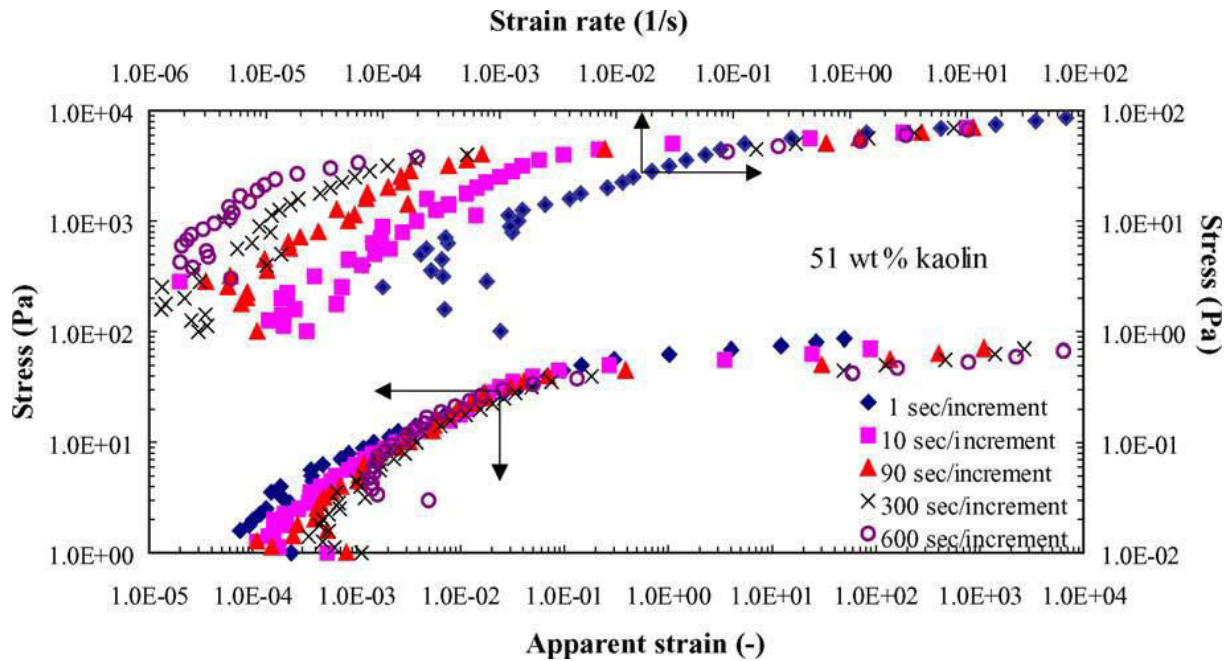


Figure II- 26 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation apparente et du gradient de cisaillement, en réponse à l'application de rampes de contraintes pour différents vitesses de montée en contrainte [Uhlherr, Guo, 2005].

Ces résultats mettent en évidence le fait que la transition entre le régime solide et le régime liquide apparaît non pas pour une unique valeur de contrainte, mais sur une gamme de contraintes.

4.2 Etude de la thixotropie du matériau

Il est communément admis que les suspensions colloïdales sont des matériaux thixotropes ([Guo, Yu, 2009],[Ovarlez and Chateau, 2008],[Yziquel, Carreau, 1999]).

La thixotropie d'une suspension est généralement mise en évidence en appliquant successivement une rampe de gradient de cisaillement croissante puis décroissante. L'apparition d'une boucle d'hystérèse est considérée comme caractéristique du phénomène de thixotropie.

Cette méthode a été utilisée, par exemple, sur des suspensions de laponite à différentes concentrations par Labanda et Llorens [Labanda and Llorens, 2006] (Figure II- 27)

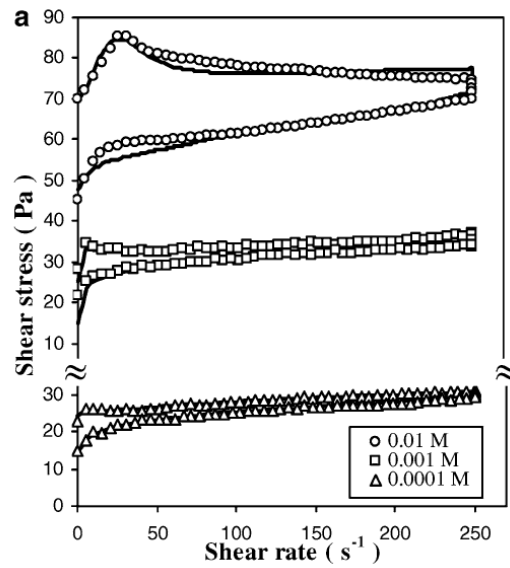


Figure II- 27 : Mise en évidence de la thixotropie d'une suspension de bentonite par obtention d'une boucle d'hystérèse suite à l'application de rampes de gradient de cisaillement croissante puis décroissante [Labanda and Llorens, 2006].

La thixotropie se traduit par le fait que le comportement rhéologique d'un matériau est fortement dépendant de son histoire mécanique. L'influence de cette histoire du matériau sur son comportement rhéologique est présentée dans ce paragraphe.

4.2.1 Influence du temps de repos sur le comportement rhéologique

Derecet al. [Derec, Ducouret, et al., 2003] ont étudié le vieillissement d'une suspension modèle de particules de silice stabilisées par adsorption de polymère. Pour cela, l'échantillon est pré-cisaillé de manière intense afin de s'affranchir de son histoire thermomécanique, puis laissé au repos, c'est-à-dire qu'aucune sollicitation extérieure n'est appliquée et que le matériau évolue librement. L'impact de la durée du repos sur la réponse à un gradient de cisaillement constant est alors étudié (Figure II- 28).

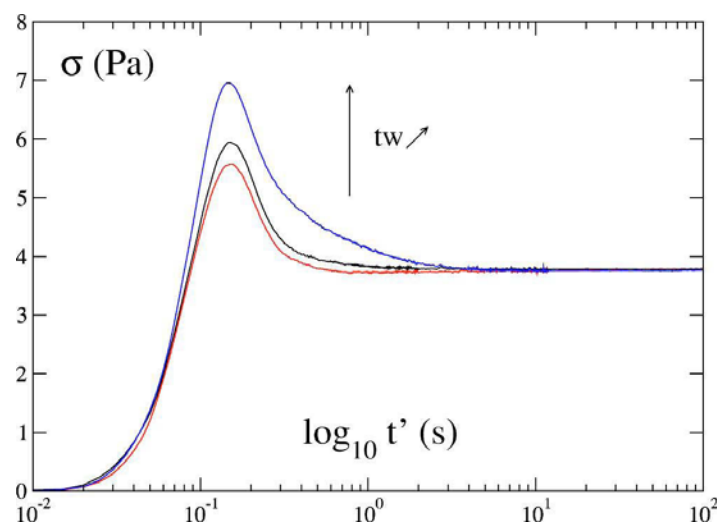


Figure II- 28 : Evolution de la contrainte en fonction du temps en réponse à l'application d'un gradient de cisaillement constant ($1s^{-1}$) après différents temps de repos : 100s (rouge), 1000s (noir) et 10 000s (bleu) [Derec, Ducouret, 2003]

Les courbes présentent un pic de contrainte avant d'atteindre un plateau correspondant à l'écoulement permanent. Ce pic de contrainte traduit la valeur de contrainte à atteindre, donc celle qui peut être emmagasinée par le matériau, avant d'atteindre un écoulement permanent. Plus le temps de repos est élevé, plus la contrainte nécessaire pour atteindre l'écoulement est élevée, ce qui traduit une augmentation de la « force » du matériau, qui semble plus solide lorsque le temps de repos est allongé.

Après le précisaillement, l'étude de l'évolution du module élastique G' du matériau dans le domaine linéaire (Figure II- 29) permet d'expliquer ce point. Après un précisaillement, un signal oscillant d'amplitude faible (1%) à fréquence constante (1Hz) a été appliqué à ce même matériau. Ces oscillations, choisies dans le domaine linéaire, sont supposées correspondre à un repos du matériau [Ovarlez and Chateau, 2008].

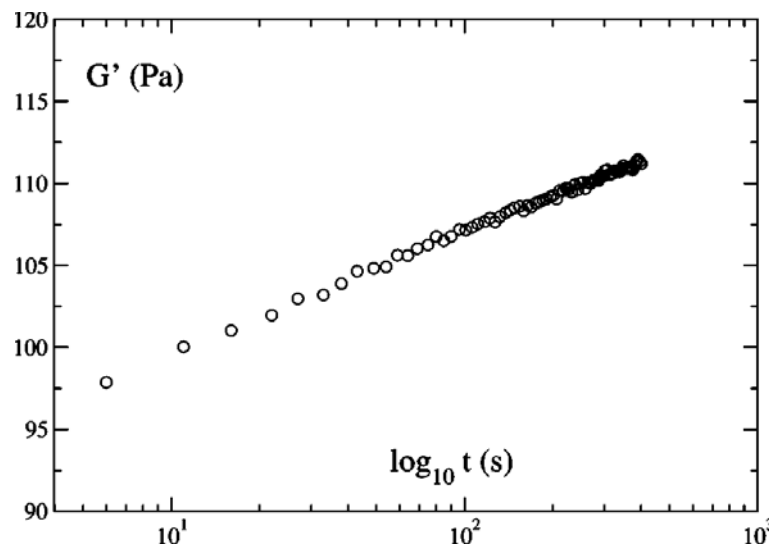


Figure II- 29 : Evolution du module élastique d'une suspension de particules de silice stabilisées sous signal oscillant d'amplitude 1% et de fréquence 1Hz [Derec, Ducouret, 2003].

On constate ainsi une augmentation logarithmique du module élastique dans le temps lorsque le matériau est soumis à une sollicitation supposée mimer une période de repos. Ainsi, le matériau est de plus en plus solide, ce qui explique l'augmentation de la contrainte à appliquer pour initier l'écoulement avec le temps de repos.

Ces résultats corroborent ceux obtenus par Coussot et al. [Coussot, Tabuteau, et al., 2006] qui ont étudié l'impact de l'histoire de trois fluides complexes: un gel de Carbopol, une suspension de bentonite et de la moutarde. Pour cela, après avoir précisailé le matériau à vitesse élevée afin de s'affranchir de son histoire thermomécanique puis l'avoir laissé au repos pendant différents temps t_w , ils ont appliqué trois types d'essais différents afin d'obtenir des informations sur l'évolution du module élastique de ces trois matériaux en fonction du temps de repos :

- Des essais de fluage pour des contraintes inférieures au seuil ont tout d'abord été appliqués. Aux premiers instants, la réponse du matériau est supposée solide. Cependant, des oscillations sont observées en raison d'une interaction entre la viscoélasticité du matériau et l'inertie de l'appareillage. En modélisant ces oscillations en tenant compte de l'inertie de

l'appareil et en considérant que le matériau se comporte comme un solide de Kelvin-Voigt, des valeurs du module élastique pour différents temps de repos ont pu être obtenues.

- Des essais dynamiques à amplitude de contrainte et fréquence constantes ont également été appliqués. La valeur de G' obtenu pour différents temps de repos donne également une indication de l'effet du temps de repos sur la valeur du module élastique G .
- Des essais de relaxation de la contrainte ont également permis de calculer des valeurs de module élastique pour différents temps de repos.

Les résultats obtenus sont présentés par la Figure II- 30.

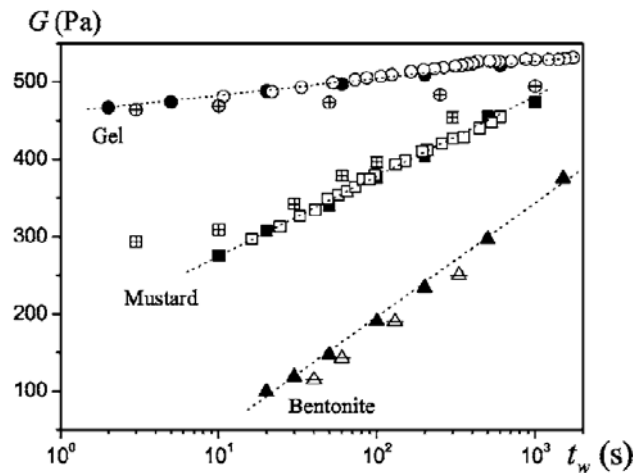


Figure II- 30 : Module élastique du gel (carrés), de la moutarde (cercles) et de la suspension de bentonite (triangles) après différents temps de repos t_w déduit de l'analyse d'essais de fluage (symboles pleins), d'essais dynamiques (symboles vides) et d'essais de relaxation de la contrainte (symboles barrés). Afin de permettre la représentation de toutes les données sur un même graphe, les données représentées pour la moutarde représentent le tiers de la valeur du module élastique [Coussot, Tabuteau, 2006].

Ces résultats permettent d'observer une évolution logarithmique du module élastique G avec le temps de repos t_w pouvant être modélisé par l'équation suivante :

$$G = E. \ln\left(\frac{t_w}{t_0}\right)$$

Equation II. 15

Cette augmentation logarithmique du module élastique avec le temps de repos semble donc commune à différents matériaux pâteux, tels que des suspensions, mais également un gel de carbopol.

4.2.2 Influence de la contrainte appliquée pendant l'arrêt de l'écoulement induit par le précisaillement, et pendant la période de repos, sur l'élasticité du matériau

Ovarlez et Château [Ovarlez and Chateau, 2008] ont étudié, d'une manière plus large, l'influence des conditions appliquées au matériau lors de la transition liquide-solide liée à l'arrêt de l'écoulement induit par un précisaillement intense, sur le module élastique du matériau.

Les différentes histoires thermomécaniques testées sont présentées dans la Figure II- 31.

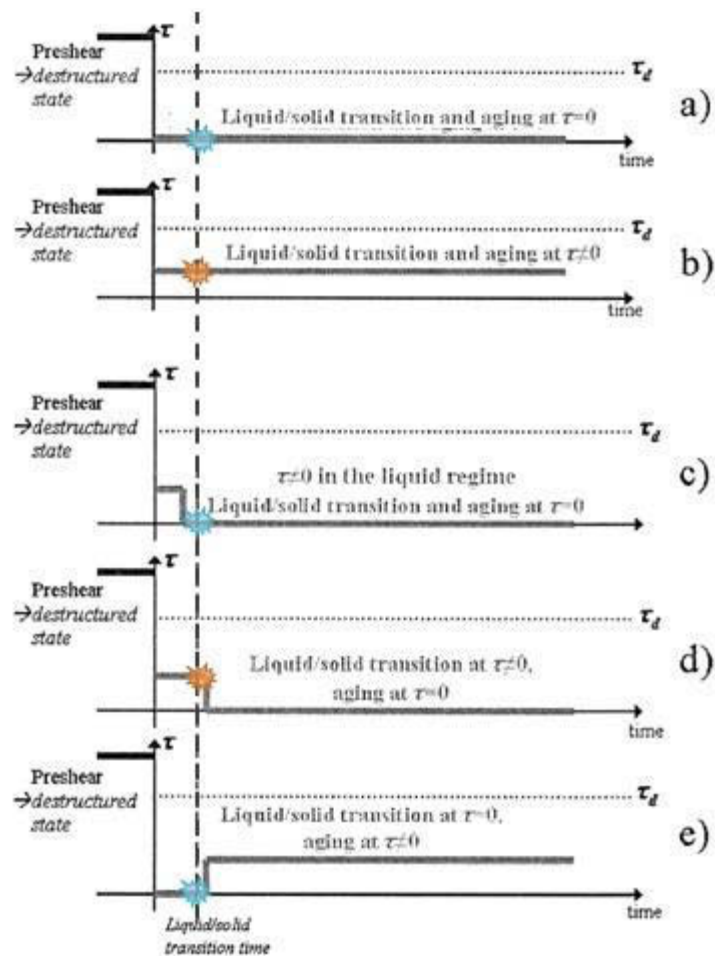


Figure II- 31 : Histoires thermomécaniques testées sur une suspension de bentonite, de la moutarde et une émulsion. Après un précisaillement intense menant à l'obtention d'un écoulement permanent, différentes conditions de transition liquide-solide sont testées. Pour cela, une contrainte constante (a et b) ou un saut de contrainte (c, d et e) sont appliqués. Tous des cycles testés sont alors effectués pour des contraintes inférieures au seuil de contrainte dynamique afin d'assurer le passage d'un régime liquide à un régime solide.

Les résultats obtenus mettent en évidence un impact important de la contrainte subie par le matériau au moment de la transition liquide-solide. En effet, lorsque la transition s'effectue sous une contrainte non-nulle, le matériau paraît plus solide lors de l'étape de vieillissement (Figure II- 32).

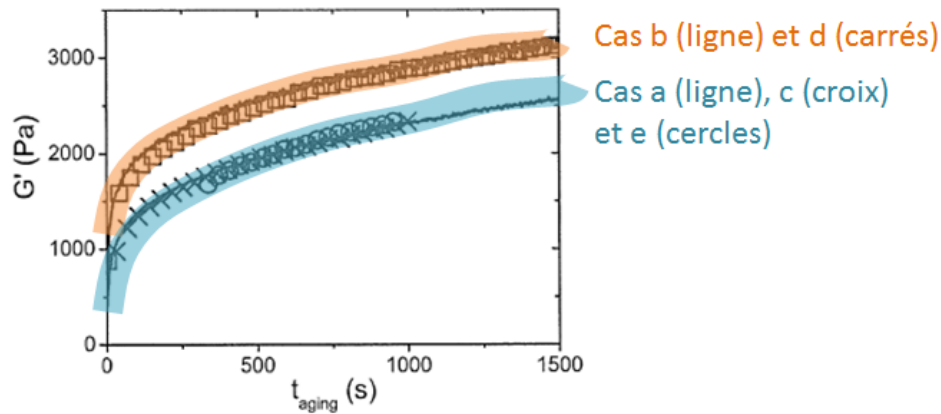


Figure II- 32 : Evolution du module élastique de la suspension de bentonite pendant l'étape de vieillissement. Les cas a, b, c, d et e correspondent aux différents scénarios présentés dans la Figure II- 31. [Ovarlez and Chateau, 2008]

Cependant, aucun impact de la contrainte appliquée pendant le régime solide ou pendant le vieillissement n'a pu être observé.

Ainsi, quelle que soit la contrainte (inférieure à la contrainte seuil dynamique) appliquée, la même cinétique d'augmentation du module élastique du matériau a été observée.

5 Bilan sur la complexité du comportement rhéologique de ces matériaux et analyse critique des modèles associés

Comme nous l'avons présenté précédemment, la majorité des modèles actuels destinés aux matériaux pâteux sont basés sur une partition des états de la matière en deux régimes de comportements, le régime solide et le régime liquide, délimités par une contrainte seuil. Pour les trois types de matériaux étudiés, i.e. les boues d'épuration, les gels polymériques et les suspensions colloïdales, le modèle le plus couramment utilisé pour décrire le régime liquide est le modèle de Herschel-Bulkley.

Cependant, les résultats expérimentaux tendent à démontrer une transition progressive du régime solide vers le liquide, et non pas une transition abrupte comme le laisse supposer ce modèle. De plus, ces modèles simples ne permettent pas de tenir compte du caractère thixotrope des boues et des suspensions colloïdales.

Dans un premier temps, nous allons revenir sur la difficulté liée à la notion de contrainte seuil, puis nous focaliserons sur la nécessité d'améliorer les modèles pour les matériaux pâteux.

5.1 Discussion autour de la notion de contrainte seuil

Les fluides à seuil présentent un comportement intermédiaire entre celui d'un solide et celui d'un liquide : il est solide pour des sollicitations faibles, et s'écoule à la manière d'un liquide dès que la contrainte seuil est dépassée. Ce concept de la rhéologie est très utile et nécessite d'être quantifié pour de nombreuses applications industrielles [Coussot, Tocquer, 2009]. Cependant, d'un point de vue scientifique, l'existence même de cette contrainte seuil fait débat ([Barnes, 1999],[Coussot, Tocquer, 2009]).

Cette controverse s'explique par la difficulté d'interpréter des résultats expérimentaux. En premier lieu, la détermination de la contrainte seuil nécessite la détection du démarrage de l'écoulement, et donc d'un écoulement de viscosité infinie, ce qui prendrait une durée infinie. Ainsi, la procédure expérimentale choisie et notamment sa durée impacte très fortement la valeur du seuil de contrainte qui sera déduite.

Ainsi, considérons la réponse en déformation d'un gel de Carbopol lors d'essais de fluage sous différents niveaux de contrainte appliqués pendant 4 000s (Figure II- 33).

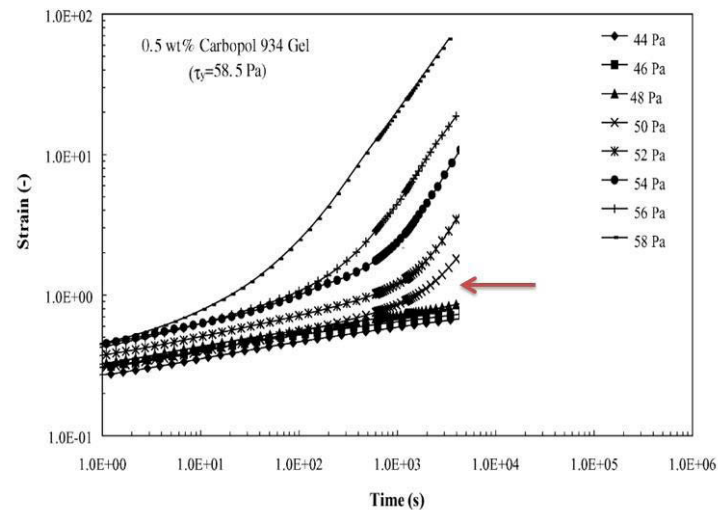


Figure II- 33 : Réponse en déformation d'un gel de Carbopol soumis à un essai de fluage pour différentes valeurs de contrainte pendant 4 000s

Le changement de pente observé traduit le passage d'un régime solide à un régime liquide, comme cela a été présenté au paragraphe II.3.2.2.3. Ainsi, si la contrainte seuil est définie comme la contrainte minimale pour observer un écoulement, sa valeur sera comprise entre la contrainte la plus élevée sans observation du changement de pente, et la valeur de contrainte la plus faible ayant permis d'observer un écoulement. Dans cet exemple, la valeur de la contrainte seuil est comprise entre 48 et 50 Pa.

Si le temps de l'essai est rallongé ou raccourci, la détermination de la contrainte seuil se trouve alors modifiée (Figure II- 34). Ainsi, pour le même essai, réalisé sur le même échantillon et dans les mêmes conditions, si le temps d'application de la contrainte avait été de 1 000s, la valeur de la contrainte seuil aurait été estimée comprise entre 50 et 52Pa, alors que lorsqu'on rallonge l'essai en appliquant la contrainte pendant 200 000s, la contrainte seuil est estimée entre 44 et 46Pa.

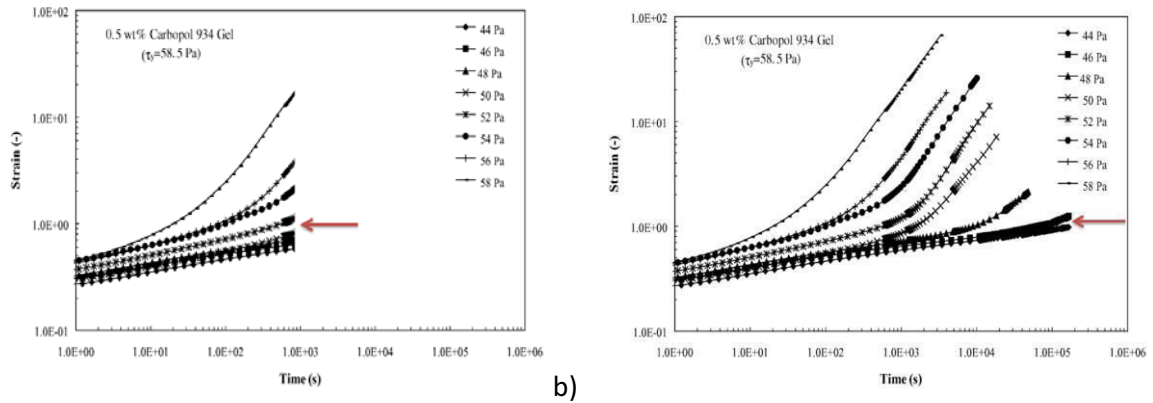


Figure II- 34 : Réponse en déformation d'un gel de Carbopol soumis à un essai de fluage pour différentes valeurs de contrainte pendant a) 1 000s et b) 200 000s

De même, on s'intéresse à l'évolution du gradient de cisaillement pendant le temps de fluage mesurée pour une boue d'épuration. Aux contraintes faibles, le gradient de vitesse décroît de manière continue dans le temps pour tendre vers 0 : un écoulement permanent ne peut être atteint, ce qui suggère que l'écoulement s'arrête progressivement. La boue présente un comportement solide, caractérisé par le fait qu'une valeur finie de déformation est atteinte pour un temps infini [Tabuteau, Coussot, 2006]. Au-delà d'une valeur de contrainte, correspondant au seuil de contrainte, on observe une augmentation du gradient de cisaillement jusqu'à atteindre une valeur constante. La boue s'écoule alors à la manière d'un liquide.

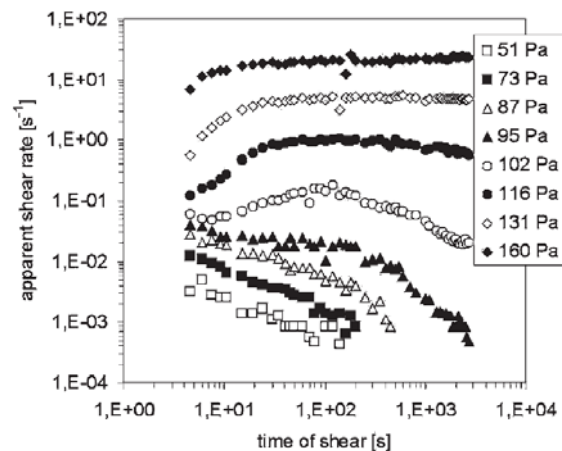


Figure II- 35 : Evolution du gradient de cisaillement en fonction du temps de cisaillement lors d'essais de fluage pour différents niveaux de cisaillement [Tabuteau, Coussot, 2006].

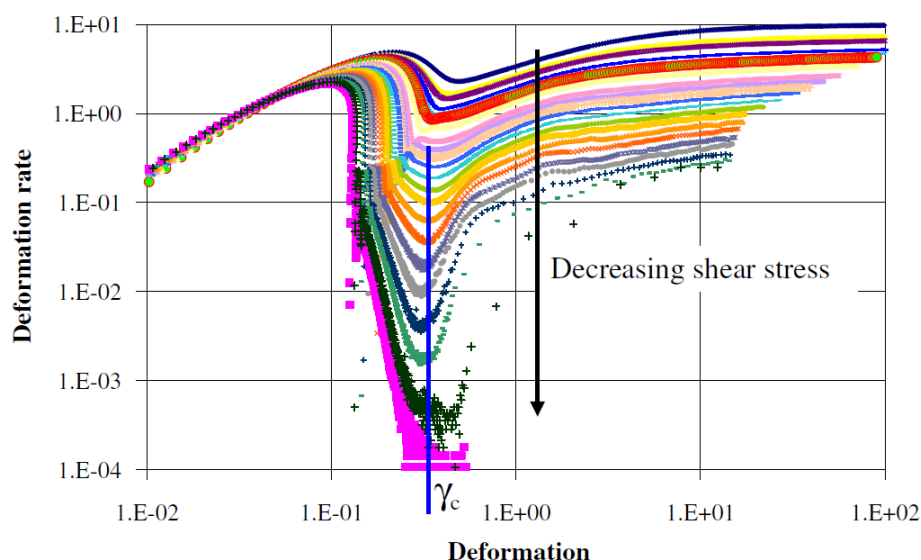
Si le temps de cisaillement est réduit à 100s, une augmentation du gradient de cisaillement avec le temps de cisaillement serait observée à 102Pa, ce qui influencerait la détermination du gradient de cisaillement.

De la même manière, si au lieu de réaliser des essais de fluage, on applique une rampe de contrainte décroissante, méthode généralement utilisée pour obtenir la courbe d'écoulement et en déduire une contrainte seuil, alors la détermination de la valeur de la contrainte seuil dépendra directement du taux d'accroissement de la rampe de contrainte imposée ([Putz, Burghel, 2009],[Tabuteau, Coussot, 2006]).

La détermination de la contrainte seuil étant dépendante des conditions expérimentales, elle ne peut être considérée comme un paramètre intrinsèque au matériau, et n'est donc pas un paramètre satisfaisant pour caractériser la transition solide-liquide d'un matériau.

De même, on voit qu'il faut généralement distinguer la contrainte seuil dynamique, nécessaire à maintenir l'écoulement déjà en place et caractéristique de la transition liquide-solide, de la contrainte seuil statique, nécessaire pour induire un écoulement et critère de la transition solide-liquide ([Slibar and Paslay, 1959],[Coussot, 2007]). Cette double définition de la contrainte seuil souligne l'interdépendance de la contrainte seuil avec la thixotropie du matériau, et l'insuffisance de la notion de contrainte seuil à décrire la complexité du phénomène de transition solide-liquide des matériaux pâteux.

Caton et al. [Caton and Baravian, 2008] se sont également intéressés à définir un critère de transition solide-liquide pour différents matériaux pâteux, i.e. du gel de Carbopol, un gel de coiffure, de la moutarde, du ketchup et de la mayonnaise. L'analyse du gradient de cisaillement en fonction de la déformation résultant d'un essai de fluage (Figure II- 23) a permis de mettre en évidence l'existence non pas d'une contrainte seuil mais d'une déformation critique.



Rappel de la Figure II- 23 : Evolution du gradient de cisaillement en fonction de la déformation en réponse à des essais de fluage à différentes contraintes [Caton and Baravian, 2008].

Uhlherr et al. [Uhlherr, Guo, 2005] ont également montré, sur le même type de résultats, que la définition d'une déformation seuil était également plus adaptée à la description de la transition solide-liquide dans le cas d'une suspension de bentonite.

Ces résultats mettent en évidence que les phénomènes régissant le fluage sont contrôlés par la déformation plutôt que par la contrainte. Cependant, cette description par l'existence d'une valeur de déformation critique sous laquelle le matériau est solide et au-dessus de laquelle il est liquide suppose une transition abrupte du régime solide vers le régime liquide.

Cependant, nous avons mis en évidence, par l'analyse des résultats obtenus par la méthode de reconstruction du profil des déformations dans le cas des boues (§II. 2.3.2) comme dans le cas des

gels polymériques et en particulier du carbopol (§II.3.2.2.2), le caractère progressif de la transition solide-liquide de ces matériaux.

De plus, pour les trois types de matériaux étudiés (boues, gels polymériques et suspensions colloïdales), il a été mis en évidence l'existence d'un régime intermédiaire entre le régime solide et le régime liquide (§II.2.4, [Putz, Burghilea, 2009],[Uhlherr, Guo, 2005]) pour lequel des effets élastiques et visqueux cohabitent. L'existence de ce troisième régime confirme que la transition solide-liquide n'est pas abrupte mais bien progressive.

Cette complexité du comportement rhéologique des matériaux étudiés semble encore mal prise en compte dans les modèles actuels. Une meilleure compréhension du phénomène de transition solide-liquide semble donc nécessaire pour mieux appréhender ce phénomène.

5.2 Origine des comportements rhéologiques complexes

5.2.1 Généralités sur le comportement microscopique des matériaux pâteux

La complexité du comportement rhéologique des matériaux pâteux peut notamment être expliquée par des mécanismes structuraux [Mewis and Wagner, 2009].

En effet, les matériaux pâteux sont des mélanges de particules immergées dans un liquide. Lorsque ces particules sont solides, le mélange est une suspension. Lorsqu'elles sont liquides, il s'agit d'une émulsion. Lorsqu'elles sont gazeuses, le mélange est alors une mousse. Des interactions apparaissent entre particules, mais également entre les particules et le fluide, qui mènent à la formation de floccs, c'est-à-dire d'unités structurales de taille supérieure à celle des particules.

Au repos, les particules s'attirent et forment des floccs. Le matériau se structure. Après un temps de repos suffisant, les particules sont connectées et forment un réseau. Les propriétés macroscopiques du mélange sont alors celles du réseau, et le matériau est en régime solide. En revanche, pendant le cisaillement, le réseau est rompu et la structure est constituée d'agrégats, voire de particules isolées. Les propriétés du fluide suspendant prédominent et le matériau est alors en régime liquide.

5.2.2 Influence de la structure sur les propriétés rhéologiques

5.2.2.1 Viscosité structurale

Quemada [Quemada, 1998] explique les évolutions de la viscosité du matériau par des variations de structure. Les amas de particules emprisonnant en leur sein une fraction du fluide suspendant, la formation ou la rupture des floccs mène, à composition du matériau fixe, à une augmentation du volume effectif de matière solide, et donc à une évolution de la viscosité (Figure II- 36).

Ainsi, lorsque le cisaillement est suffisamment intense, des liaisons entre particules sont rompues. La taille des floccs diminue, ce qui entraîne une diminution du volume solide effectif et donc de la viscosité. A contrario, au repos, la restructuration du matériau entraîne une augmentation de la viscosité du matériau.

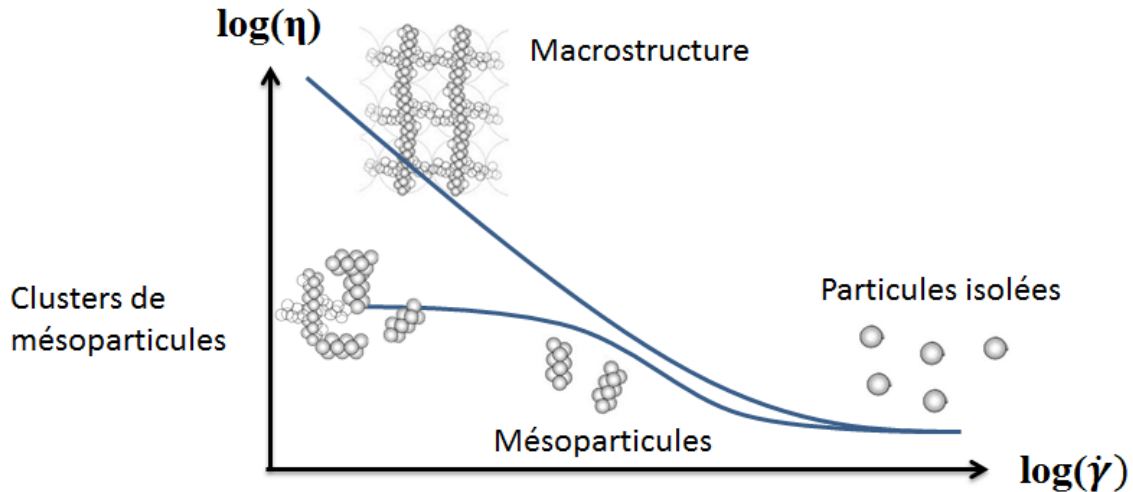


Figure II- 36 : Interprétation structurale de l'évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement [Quemada, 1998]

Ce phénomène de déstructuration sous cisaillement n'étant pas instantané, la diminution de la viscosité au cours du temps est observée lors de l'application d'un taux de cisaillement constant. Celle-ci tend alors vers une viscosité constante dépendant du taux de cisaillement appliqué (Figure II- 37). L'évolution temporelle de la viscosité sous cisaillement constant reflète le temps nécessaire à la microstructure pour évoluer.

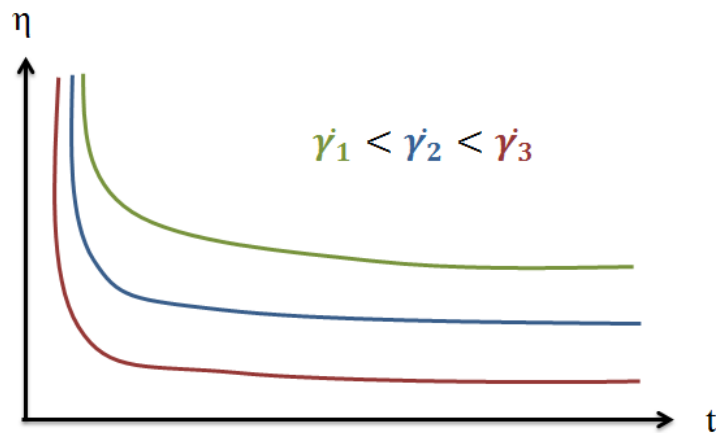


Figure II- 37 : Evolution de la viscosité en fonction de la durée de cisaillement lors de l'application d'un taux de cisaillement constant

Selon Amirtharajah et O'Melia [Amirtharajah and O'Melia, 1990], la taille des floccs résulte d'une compétition entre la formation des floccs et leur rupture, deux phénomènes gouvernés par les conditions d'agitation et la nature des interactions entre particules. La formation des floccs est due à un choc mou entre les floccs ou les particules, tandis que la rupture des floccs a lieu lorsque le cisaillement appliqué entraîne l'apparition de chocs élastiques, dont l'énergie est supérieure aux forces de cohésion des floccs. Quel que soit le taux de cisaillement appliqué, les processus de structuration et de déstructuration ont lieu simultanément, jusqu'à atteindre le régime permanent qui correspond à un équilibre entre ces deux phénomènes. En effet, la croissance

moyenne des floccs est ralentie par la rupture d'autres floccs. De plus, le taux d'agrégation des floccs dépend de la taille des floccs au moment considéré. Ainsi, la croissance des microfloccs est rapide et prévaut largement sur la rupture des floccs. Cependant, lorsque la taille des floccs augmente, la probabilité de rupture devient plus élevée. Lorsqu'on atteint l'équilibre, on aboutit à une distribution stable des tailles pour une vitesse de cisaillement donnée.

5.2.2.2 Contrainte seuil et microstructure

Selon Alexandrou [Alexandrou, Constantinou, et al., 2009], la structuration du matériau au repos explique l'existence de la contrainte limite d'écoulement. En effet, cette valeur traduit la « force » du réseau créé. Tant que la contrainte appliquée est inférieure à la force du réseau, elle ne permet pas de le casser et le comportement est solide. Cependant, lorsque la contrainte appliquée est suffisamment élevée, la structure est rompue par les sollicitations extérieures et le matériau s'écoule.

De même, Roussel [Roussel, Lemaître, 2010] considère qu'une suspension doit présenter un réseau particulaire permis par des interactions attractives pour supporter une valeur finie de contrainte sans s'écouler.

Dans le cas de boues résiduaire de stations d'épuration, Tabuteau [Tabuteau, 2005] met également en évidence une évolution de la contrainte seuil. En effet, trois régimes de comportement ont été déterminés dans le cas des boues (Figure II- 38) :

- Un régime viscoélastique linéaire pour $\tau < \tau_1$
- Un régime instable pour $\tau_1 < \tau < \tau_2$ modélisé par un modèle d'Herschel-Bulkley dont la contrainte seuil d'écoulement augmente avec la durée de cisaillement
- Un régime purement visqueux pour $\tau_2 < \tau$, pour lequel le matériau s'écoule en régime permanent.

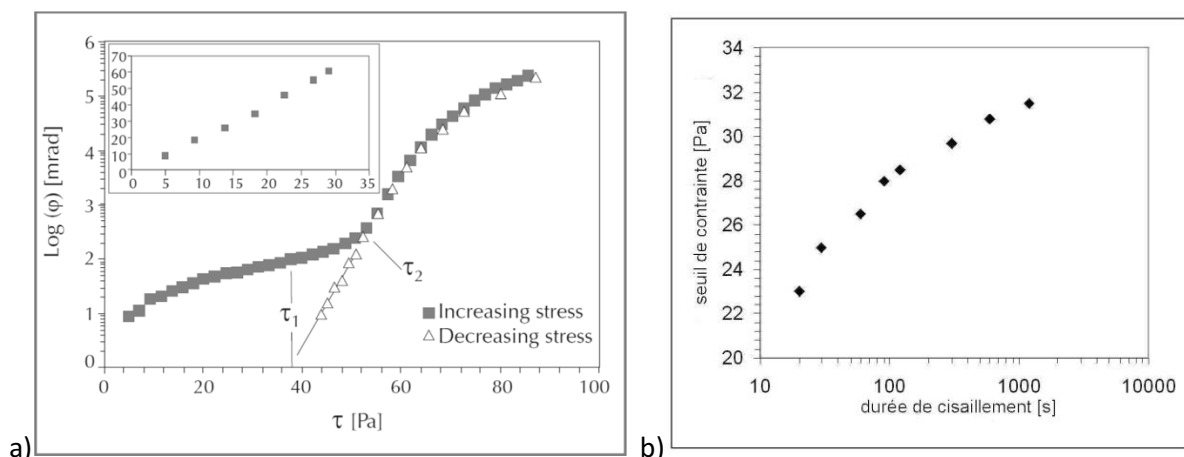


Figure II- 38 : Comportement rhéologique d'une boue résiduaire de station d'épuration [Tabuteau, 2005]

a) Angle de rotation en fonction de la contrainte appliquée pour respectivement des rampes par paliers croissants entrecoupés de courtes périodes de repos et des rampes par paliers décroissants sans repos. L'encart indique le comportement linéaire aux faibles contraintes.

b) Evolution du seuil de contrainte en fonction de la durée de cisaillement entre τ_1 et τ_2 .

Cette augmentation de la contrainte seuil d'écoulement sous cisaillement en régime instable, mise en évidence pour les boues met en lumière un phénomène de structuration sous cisaillement.

Lorsque le cisaillement est suffisamment peu intense, la structuration est prépondérante par rapport à la déstructuration, et le matériau se solidifie.

5.2.2.3 Caractère continu de la transition solide-liquide

Uhlherr et al. [Uhlherr, Guo, 2005] proposent d'expliquer les trois régimes de comportement du Carbopol (solide, cohabitation d'effets solides et liquides, et liquide) par des évolutions de la microstructure du matériau. Ainsi, il suggère que le seuil du matériau est dû à un enchevêtrement des particules de gel. Selon lui, l'élasticité résulte alors d'un étirement du réseau. Lorsque les liaisons entre les particules commencent à casser sous l'effet du cisaillement, un écoulement local apparaît. L'écoulement est global lorsque la majorité des liaisons inter-particulaires à l'origine de la présence d'un réseau sont rompues.

Pour aller plus loin, Putz [Putz, Burghilea, 2009] proposent de décrire le régime intermédiaire comme résultant d'une coexistence de phases solides et liquides qui se traduit par une compétition entre une déstructuration du matériau sous l'effet du cisaillement et une restructuration due au mouvement Brownien. Cette hypothèse va dans le sens des observations macroscopiques qui donnent une transition solide-liquide non pas abrupte mais plutôt progressive.

L'existence de ces trois régimes a également été observée pour les suspensions colloïdales et les boues d'épuration. Ces trois matériaux présentant une microstructure qui évolue au cours du temps pendant le cisaillement, on peut supposer que l'origine microstructurale qui explique l'existence de ces trois régimes de comportement pour le gel de Carbopol peut également expliquer l'existence de ces trois mêmes régimes pour les suspensions et les boues d'épuration.

Ainsi, la transition solide-liquide peut s'expliquer par une déstructuration progressive du matériau. Après un temps de repos suffisant long permettant au matériau une restructuration, mise en évidence par une augmentation du module élastique pendant le repos ([Derec, Ducouret, 2003],[Coussot, Tabuteau, 2006],[Ovarlez and Chateau, 2008]), lorsque le matériau est soumis à un cisaillement suffisant pour rompre les liaisons interparticulaires, la microstructure se trouve progressivement détruite, entraînant une augmentation des effets visqueux au détriment des effets élastiques. Le phénomène physique à l'origine de la transition solide-liquide étant continu, il apparaît logique d'observer un passage progressif d'un comportement purement solide vers un comportement purement liquide.

Lorsqu'un réseau de particules est formé, les effets élastiques dus à la présence du réseau prédominent et les effets visqueux sont négligeables. Le comportement macroscopique du matériau est alors de type solide. Au fur et à mesure de la déstructuration du matériau, les effets visqueux augmentent. On observe alors une cohabitation des effets élastiques et visqueux. Lorsque ceux-ci deviennent prédominants, les effets élastiques étant alors négligeables, le comportement macroscopique du matériau est de type visqueux.

5.2.3 Connaissances actuelles concernant les évolutions microstructurales des matériaux étudiés

5.2.3.1 Boues d'épuration

Comme nous l'avons présenté précédemment (§II.2.1), la composition des boues est très variable. Elle dépend de la composition des eaux à traiter, mais aussi des traitements qui leurs sont appliqués.

Constituées de particules en suspension dans un fluide suspensif de type gel (§II. 2.4), elle présente des similitudes de comportement macroscopique avec les suspensions colloïdales et les gels polymériques. De même, on peut supposer que les évolutions de la microstructure présentent des points communs avec ces deux types de fluides modèles.

Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée afin de caractériser les évolutions microstructurales au sein des boues sous cisaillement.

5.2.3.2 Gel de Carbopol

Il est difficile d'obtenir des informations directes concernant la microstructure du Carbopol en raison de son caractère transparent. Oppong et de Bruyn [Oppong and De Bruyn, 2007] ont proposé une méthode consistant à suivre la diffusion de traceurs au sein du gel. Les résultats sont présentés par la Figure II- 39. Ils ont alors montré qu'aux concentrations faibles, les traceurs se déplaçaient librement dans l'échantillon, ce qui laisse penser que le matériau est assimilable à une suspension. Lorsque la concentration est augmentée, les traceurs se déplacent alors dans des zones plus restreintes, suggérant la présence d'un réseau percolant dans lequel des zones visqueuses sont enfermées. Enfin, à concentration élevée, les traceurs restent prisonniers de zones de très petit volume, suggérant, une structure établie sur la totalité de l'échantillon, constituée de particules de gel compressées les unes par les autres.

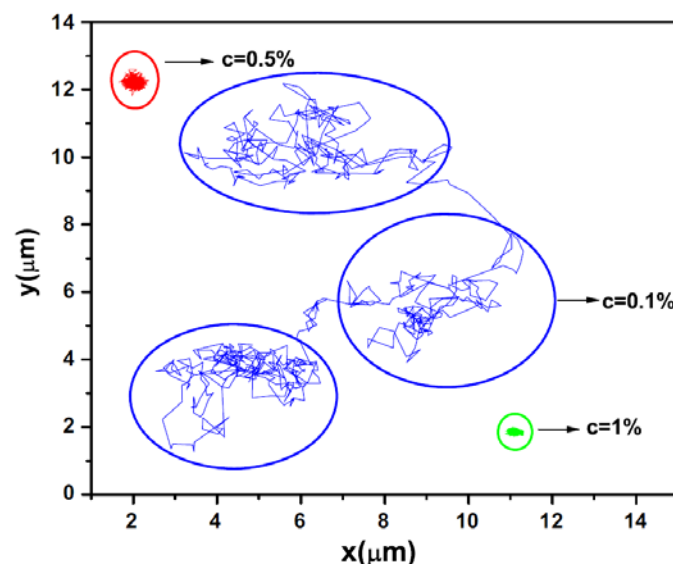


Figure II- 39 : Trajectoires de traceurs au sein d'un gel de Carbopol, pour différentes concentrations [Oppong and De Bruyn, 2007].

On peut donc relier le comportement rhéologique à des évolutions de la microstructure, et des hypothèses ont été posées sur le fait que la transition solide-liquide résulte d'une compétition entre

la cinétique de déstructuration et la cinétique de restructuration du matériau. Il serait donc intéressant d'avoir des informations sur la cinétique d'évolution de la microstructure du matériau. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'est actuellement disponible concernant la visualisation directe de la cinétique d'évolution de la microstructure du Carbopol sous cisaillement. De plus, à notre connaissance, aucune étude ne donne d'informations quantitatives concernant l'évolution de paramètres descriptifs de la structure tels que la taille des particules par exemple, en régime permanent, en fonction de l'intensité de la sollicitation appliquée.

5.2.3.3 Suspensions colloïdales

Les suspensions argileuses sont constituées de particules en suspension dans de l'eau. Les interactions entre particules, telle que des forces de Van der Waals, sont responsables de la formation d'agrégats ou de floccs, au repos [Bekkour, Leyama, et al., 2005]. Lorsque la concentration en particules solides est suffisante, ce phénomène d'agrégation peut mener à la formation d'un réseau continu de particules solides dans lequel le fluide suspensé est « prisonnier ».

Cette agrégation au repos a été mise en évidence par la visualisation directe d'une suspension modèle de particules de polystyrène au repos par Masschaele et al. [Masschaele, Fransaer, et al., 2009].

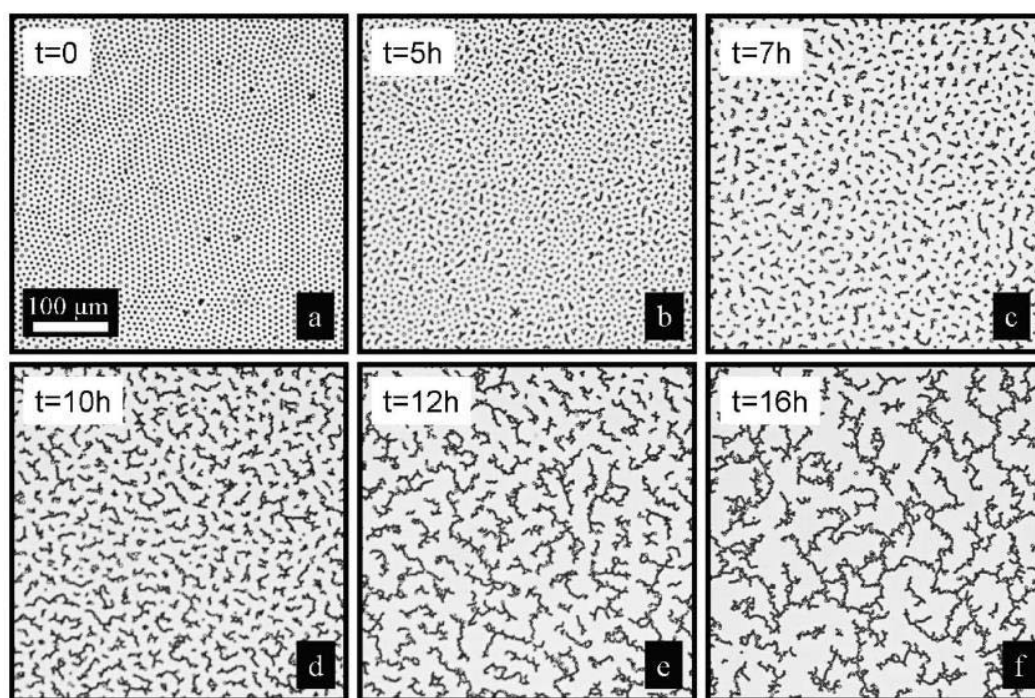


Figure II- 40 : Observations microscopiques de l'évolution de la microstructure d'une suspension colloïdale modèle pendant le repos, suite à un précisaillement intense ayant entraîné la rupture totale de la structure. On observe progressivement la formation d'un réseau de particules emprisonnant le fluide [Masschaele, Fransaer, 2009]

Par cette même méthode de visualisation de la structure par microscopie, Masschaele et al. [Masschaele, Fransaer, et al., 2011] ont suivi étudié l'impact du gradient de cisaillement imposé sur la structure obtenue en régime permanent (Figure II- 41).

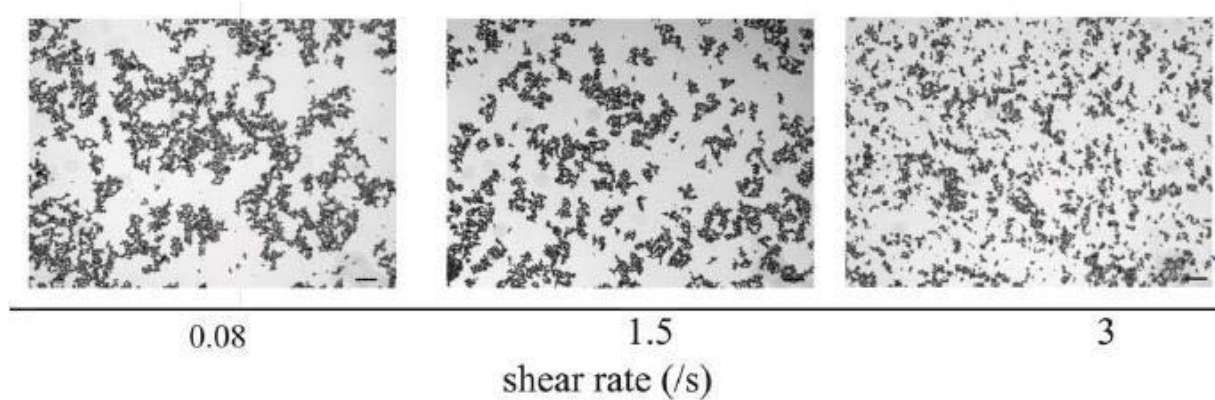


Figure II- 41 : Observations microscopiques de la structure obtenue en régime permanent après l'application d'un gradient de cisaillement constant, pour différents gradients de cisaillement [Masschaele, Fransaer, 2011].

L'analyse de ces observations microscopiques a permis de mettre en évidence que le nombre de particules moyen $\langle N \rangle$ contenu dans un agrégat décroît suivant une loi de puissance du gradient de cisaillement appliqué (Equation II. 16).

$$\langle N \rangle = k. \dot{\gamma}^{-p}$$

Equation II. 16

Cependant, à notre connaissance, aucune observation directe de la microstructure n'a permis de caractériser la cinétique d'évolution de la structure sous cisaillement en régime transitoire.

5.3 Analyse critique des modèles actuels

Le comportement solide des matériaux pâteux est couramment représenté par un modèle de Kelvin-Voigt ([Benmouffok-Benbelkacem, Caton, 2010],[Coussot, Tabuteau, 2006]) :

$$\frac{\gamma}{\tau} = \frac{1}{G} \cdot (1 - e^{-\frac{G}{\eta}t})$$

Equation II. 17

Ce modèle donne une cinétique d'évolution de la déformation. Il se compose du produit d'un terme purement Hookéen et d'un terme traduisant une évolution temporelle. Au regard des connaissances de la littérature, qui expliquent les écarts au comportement purement élastique ou purement visqueux par des effets d'évolution de la microstructure, ce dernier terme pourrait être interprété comme une évolution de la structure dans le temps, qui pondère le terme purement élastique. Cependant, à notre connaissance aucune information n'est disponible sur les cinétiques d'évolution de la microstructure sous cisaillement, ce qui aurait permis de valider cette hypothèse.

Au-dessus du seuil, en régime permanent, on a montré précédemment que le modèle le plus couramment utilisé pour décrire le comportement rhéologique des deux matériaux modèles étudiés était le modèle de Herschel-Bulkley, qui s'écrit comme suit :

$$\tau = \tau_c + K. \dot{\gamma}^n$$

Equation II. 18

Avec τ_c la contrainte seuil, K un facteur de consistance et n un indice d'écoulement. Ces paramètres du modèle doivent donc être intrinsèques au matériau.

Pour une même courbe d'écoulement, obtenue sur du gel de Carbopol, les différents paramètres du modèle sont donc obtenus par ajustement du modèle sur les courbes expérimentales. Cette opération d'ajustement des paramètres du modèle de Herschel-Bulkley a été réalisée sur plusieurs plages de gradient de cisaillement, en minimisant le rapport de la valeur absolue de la différence entre la valeur expérimentale et de la valeur théorique sur la valeur expérimentale.

Les paramètres du modèle de Herschel-Bulkley obtenus pour les différentes gammes de gradient de cisaillement sur la même courbe d'écoulement sont présentés dans le Tableau II- 1 :

Gradient de cisaillement initial (s^{-1})	Gradient de cisaillement final (s^{-1})	Contrainte seuil τ_c (Pa)	Facteur de consistance K (Pa.s)	Indice d'écoulement n (-)
0.5	110	54.9	50.1	0.30
0.5	202	64.8	40.3	0.34
0.5	424	66.0	39.0	0.35
0.5	1233	75.0	30.2	0.40

Tableau II- 1 : Paramètres du modèles de Herschel-Bulkley obtenus par ajustement du modèle sur différentes plages de gradient de cisaillement d'une même courbe d'écoulement sur du gel de Carbopol

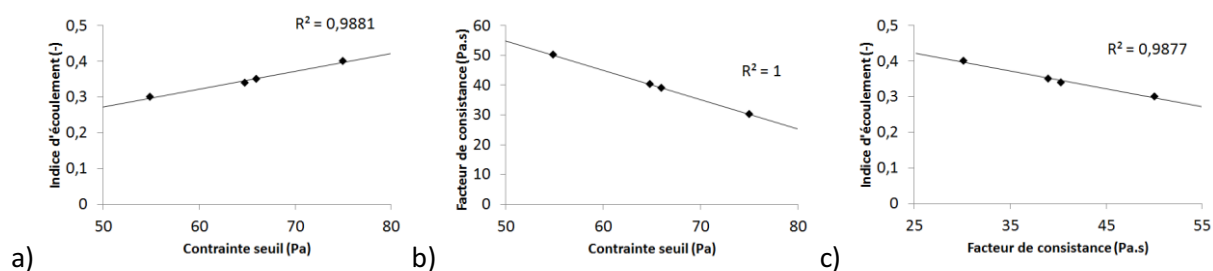


Figure II- 42 : Paramètres du modèle de Herschel-Bulkley : leur comparaison met en évidence que ceux-ci sont liés deux à deux

Les différents paramètres du modèle de Herschel-Bulkley sont proportionnels deux à deux (Figure II- 42). Ils sont donc liés. La détermination des paramètres du modèle de Herschel-Bulkley n'est donc pas intrinsèque au matériau étudié mais dépend des conditions expérimentales. On peut alors se demander quelle est leur signification physique.

De plus, lorsque le gradient de cisaillement tend vers l'infini, la viscosité prédite par ce modèle tend vers 0. Or, dans le cas des suspensions aqueuses ou d'hydrogels par exemple, comme c'est le cas pour nos matériaux modèles, une viscosité inférieure à la viscosité de l'eau est physiquement impossible.

De fait, la viscosité apparente doit nécessairement tendre vers un plateau, ce qui laisse à penser que les modèles de Bingham et de Herschel-Bulkley pourraient n'être que des formes simplifiées d'un seul et même modèle, comme l'ont suggéré Baudez et al. [Baudez, Markis, 2011] pour des boues digérées (Figure II- 43) :

$$\tau = \tau_c + K \cdot \dot{\gamma}^n + \eta_{\infty} \cdot \dot{\gamma}$$

Equation II. 19

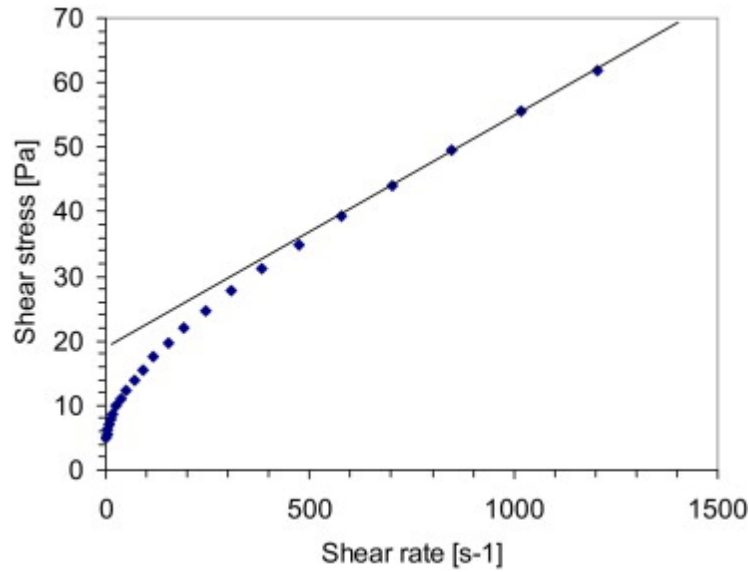


Figure II- 43 : Modélisation du comportement d'une boue digérée par le modèle de Bingham [Baudez, Markis, 2011]

Considérant que les dérives au comportement « simple » de Bingham sont dues à des évolutions structurales, il paraît intéressant d'observer cette équation au regard de l'évolution du nombre de particules moyen par agrégat en régime permanent, qui décroît comme une loi de puissance du temps de repos [Masschaele, Fransaer, 2011]:

$$\langle N \rangle \propto \dot{\gamma}^{-p}$$

Equation II. 20

Le nombre moyen de particules par agrégat ne pouvant être inférieur à 1 particule, la manière la plus simple d'écrire cette relation est la suivante :

$$\langle N \rangle = 1 + K \cdot \dot{\gamma}^{-p}$$

Equation II. 21

Le modèle décrit par l'Equation II. 19, écrit sous la forme suivante (Equation II. 22) apparaît alors comme un pseudo-modèle de Bingham dont le terme visqueux pourrait être pondéré par la déstructuration du matériau.

$$\tau = \tau_c + \eta_\infty \cdot \dot{\gamma} \cdot (1 + K' \cdot \dot{\gamma}^{n-1})$$

Equation II. 22

Avec $K' = K/\eta_\infty$ et $n - 1 < 0$ (les matériaux considérés étant rhéo-fluidifiants, $n < 1$).

Les écarts de ces modèles au comportement purement visqueux, dans le cas du régime liquide, peuvent être interprétés en termes d'évolution de la microstructure du matériau. On a alors une description du comportement du matériau sous la forme d'une contribution solide (le seuil) et d'une contribution liquide dépendante de l'évolution de la microstructure du matériau.

Il est cependant nécessaire, dans ce modèle, d'améliorer la description de la contribution solide, puisque nous avons démontré précédemment que la description de la transition solide-liquide par une contrainte seuil était inadaptée et que la transition solide-liquide de nos matériaux n'était pas abrupte mais progressive. De plus, ces modèles ne permettent pas de décrire le comportement en régime transitoire de ces matériaux.

Dimitriou et al. [Dimitriou, Ewoldt, 2013] montrent qu'une modélisation par décomposition de la déformation en une somme de contributions élastique et visqueuse est plus adaptée pour décrire le comportement des matériaux pâteux. De plus, Caton et Baravian [Caton and Baravian, 2008] démontrent pour cinq matériaux complexes dont un gel de Carbopol, que le mécanisme de fluage était au moins en partie contrôlé par la déformation plutôt que par la contrainte. Une décomposition de la déformation semble donc d'autant plus pertinente.

Baudez [Baudez, 2008], puis de Souza Mendes [de Souza Mendes, 2009], ont proposé des modèles basés sur la somme d'une déformation élastique γ_e et d'une déformation visqueuse γ_v , dépendant chacune d'un paramètre de structure.

Le modèle proposé par de Souza Mendès pour modéliser le comportement rhéologique de fluides viscoplastiques thixotropes est basé sur une analogie au modèle de Maxwell (Figure II- 44). Les paramètres du modèle (le module élastique du ressort G et la viscosité de l'amortisseur η) dépendent d'un paramètre de structure scalaire λ , dont les valeurs sont comprises entre 0 quand le matériau est totalement déstructuré, et 1 lorsque la structure est totalement établie.

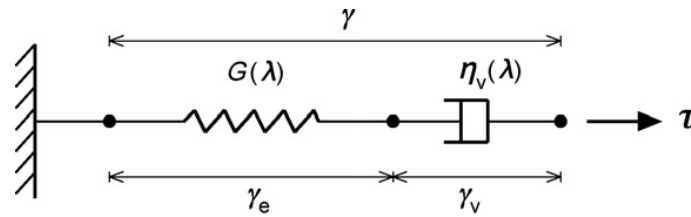


Figure II- 44 : Modèle mécanique analogue à un modèle de Maxwell, dont les paramètres élastique et visqueux dépendent d'un paramètre de structure, proposé par de Souza Mendes [de Souza Mendes, 2009]

Le modèle s'écrit alors :

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v$$

$$\text{avec } \gamma_e = \frac{\tau}{G(\lambda)} \text{ et } \gamma_v = \frac{\tau}{\eta(\lambda)} \cdot t$$

Equation II. 23

Cependant, l'équation mathématique proposée pour décrire l'évolution du module élastique apparent G a été choisie afin que la déformation élastique soit nulle au-delà du seuil. Or Cheddadi et al. [Cheddadi, Saramito, et al., 2011] ont montré, dans le cas d'émulsions, qu'une réponse élastique était observée y compris en écoulement, et que l'élasticité était un paramètre important dans la prédiction du comportement en écoulement pour ce type de matériau. Supposer a priori que la déformation élastique est nulle au-dessus du seuil ne semble donc pas si évident, et il semble nécessaire d'étudier plus en détail si celle-ci peut être négligée ou non.

De plus, supposer une diminution de l'élasticité avec la contrainte jusqu'à ce que celle-ci soit nulle au-dessus du seuil revient à considérer que le module élastique du matériau augmente avec la contrainte appliquée jusqu'à être infini au-delà du seuil. Ainsi, si l'on considère que l'origine du comportement macroscopique du matériau est dû à des évolutions de structure, cela revient à considérer que le module élastique augmente alors que le matériau se déstructure.

De même, le modèle proposé par Baudez [Baudez, 2008] donne pour expression de l'élasticité apparente la formule suivante :

$$G(\tau; t) = \frac{G_0}{(1 - \lambda')(1 - e^{-at})}$$

Equation II. 24

Avec λ' le facteur de structure valant 0 lorsque le matériau est totalement restructuré, i.e. lorsque le comportement est purement viscoélastique, et 1 lorsque la structure est totalement détruite. Ainsi, lorsque λ' augmente, c'est-à-dire lorsque la structure du matériau se casse, l'élasticité apparente augmente.

Cette hypothèse, considérant une élasticité moindre lorsque le matériau est plus structuré, ne semble pas physiquement évidente.

La description actuelle du comportement rhéologique de matériaux modèles s'arrête souvent à la modélisation de son comportement en régime permanent, et la description de la transition solide-liquide reste à améliorer.

Dans le paragraphe suivant, nous présenterons les méthodes expérimentales existant pour caractériser la transition solide-liquide et les évolutions temporelles des matériaux pâteux. En effet, afin d'améliorer la modélisation du comportement du matériau en régime transitoire et de la transition solide-liquide, il est nécessaire d'améliorer la compréhension de ces phénomènes.

6 Méthodes de caractérisation des évolutions temporelles microscopiques et macroscopiques du matériau et de la transition solide-liquide

Comme nous l'avons présenté précédemment, la microstructure des matériaux pâteux peut être altérée de manière réversible ou irréversible lors de l'application d'une contrainte. L'altération lente de la microstructure sous contrainte modérée est contrebalancée par sa régénération lorsque la sollicitation cesse. Cette évolution de la microstructure se reflète, à l'échelle macroscopique, par une évolution des paramètres rhéologiques du matériau dans le temps. C'est la thixotropie. Plus le matériau est structuré, plus son comportement est proche de celui d'un solide. A l'inverse, plus la structure est cassée, plus le comportement du matériau est de type liquide.

La caractérisation des évolutions microstructurales d'un matériau responsables du phénomène de transition solide-liquide étant difficile à réaliser directement, la voie la plus simple pour obtenir des informations quant aux évolutions microstructurales est de formuler des hypothèses à partir de résultats obtenus par une caractérisation des propriétés macroscopiques du fluide. Les méthodes

macroscopiques les plus courantes de caractérisation de la thixotropie et de la transition solide-liquide sont présentées dans ce paragraphe.

6.1 Mesure de la boucle d'hystérésis

Les paramètres rhéologiques d'un matériau varient avec son état de structure. Ainsi, selon les sollicitations subies par le matériau avant un essai, son état de structure sera différent. L'histoire du matériau influence donc son état de structure en début d'essai, et donc ses paramètres rhéologiques.

Lors d'un temps de repos, les particules constituant le matériau s'agrègent progressivement jusqu'à former un réseau. Lors d'une rampe croissante de contrainte, la structure du matériau est formée en début d'essai. L'application d'une contrainte entraîne une déstructuration partielle du matériau jusqu'à atteindre une taille d'agrégats constante en régime permanent. La taille des agrégats dépend de la contrainte appliquée. Lorsque la contrainte augmente, la taille des agrégats diminue progressivement. Le comportement du matériau évolue alors progressivement d'un comportement solide à un comportement liquide.

Au contraire, lorsque la rampe de contrainte appliquée est décroissante, les fortes contraintes de cisaillement sont appliquées en début d'essai. Le matériau est alors déstructuré dès le début de l'essai. La diminution de la contrainte entraîne une restructuration progressive de l'échantillon.

La contrainte nécessaire à l'apparition d'un écoulement, lors d'une rampe croissante, est supérieure à celle nécessaire à le maintenir lors d'une rampe décroissante. De même, pour une rampe croissante, une même contrainte sera abordée par un matériau plus structuré que si la contrainte appliquée est décroissante. Ainsi, la réponse du matériau obtenue par la même rampe de contrainte en montée et en descente sera différente, ce qui se traduit par l'observation d'une boucle d'hystérèse.

De plus, lorsque la pente de la rampe de contrainte est modifiée, le temps laissé à la structure du matériau pour évoluer diffère. Plus la vitesse de montée en contrainte est rapide, moins on laisse le temps au matériau de se déstructurer. Ainsi, la pente de la rampe de contrainte influence l'allure de la réponse en déformation.

L'observation de cette boucle d'hystérèse, utilisée par de nombreux auteurs, a été introduite en 1943 par Green et Weltmann [Green and Weltmann, 1943]. Cette méthode, désormais largement utilisée ([Tixier, 2003],[Yen and Lee, 2001],[Razavi and Karazhiyan, 2009]) consiste à appliquer des rampes croissante et décroissante de taux de cisaillement dont les valeurs maximales et minimales ainsi que la pente sont constantes, entrecoupées d'un plateau à vitesse constante. La non-superposition de ces deux courbes est alors caractéristique d'un matériau thixotrope.

Mewis et Wagner [Mewis and Wagner, 2009] précisent qu'en fonction du matériau et des conditions d'essais, la boucle d'hystérèse peut prendre différentes formes (Figure II- 45).

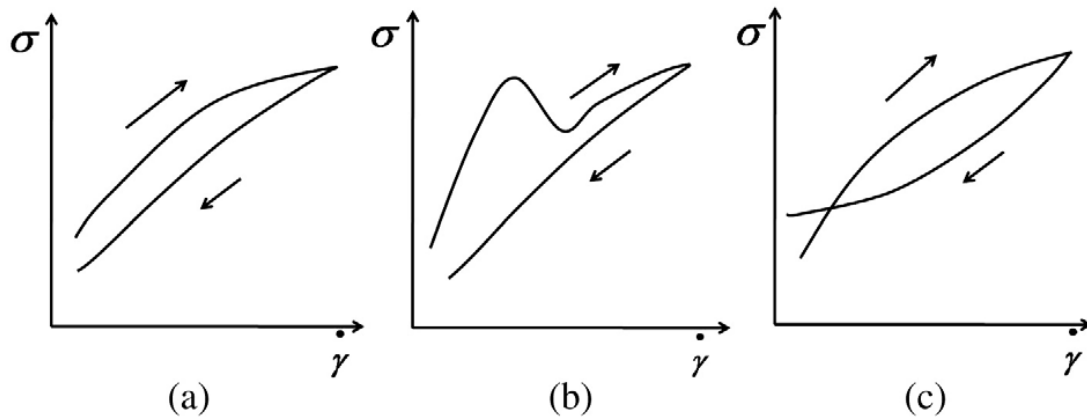


Figure II- 45 : Différentes formes possibles de la boucle d'hystérèse observée lors de l'application successive d'une rampe croissante et d'une rampe décroissante de gradient de cisaillement [Mewis and Wagner, 2009].

Ainsi, lorsque le deuxième cas est observé (b), le pic initial est considéré comme un reflet de la contrainte seuil du matériau [Mewis and Wagner, 2009] : plus le pic est élevé, plus la structure initiale est solide et plus il est nécessaire d'appliquer une contrainte élevée pour la casser [Baudez, 2006].

La mesure de l'aire de la boucle d'hystérèse est également utilisée afin d'estimer le niveau de thixotropie du matériau ([Green and Weltmann, 1943],[Yen, Chen, et al., 2002],[Tixier, Guibaud, 2003]). Plus l'aire de la boucle d'hystérèse est grande, plus les effets transitoires sont importants et plus longtemps il est nécessaire de cisailier le matériau avant d'atteindre un régime permanent. Cette résistance du matériau au cisaillement est parfois considérée comme le reflet de l'énergie interne de la structure ([Perret, Locat, et al., 1996],[Battistoni, 1997]).

Plusieurs critiques ont cependant été émises à l'encontre de cette méthode. Baudez [Baudez, 2006] met en évidence l'influence des conditions d'acquisition des données sur l'aire de la boucle d'hystérésis, et même sur son observation. En effet, la simple modification du mode d'acquisition des données, i.e. à pas constant, à pas variant linéairement ou à pas variant de manière logarithmique, avec le même matériau et les mêmes conditions d'essais, donne des surfaces d'hystérésis différentes. De même, le pic de contrainte observé ne peut être utilisé comme un marqueur de la structure du matériau, puisque sa détermination dépend des conditions expérimentales (Figure II-46).

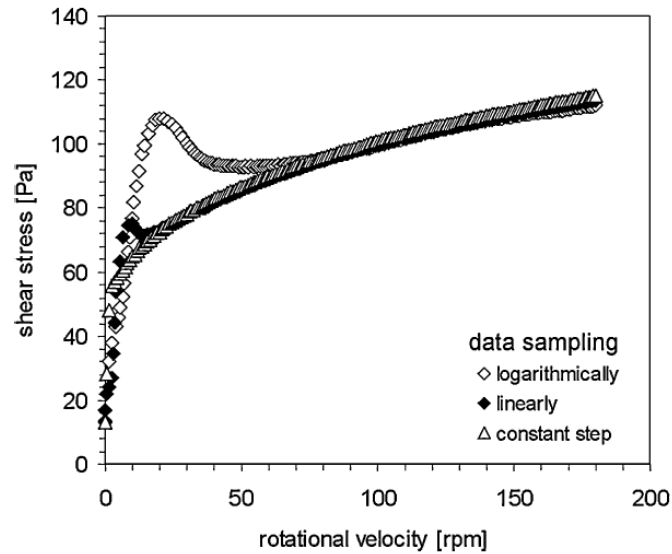


Figure II- 46 : Observation du pic de contrainte lors d'une rampe de montée en contrainte pour différentes conditions d'acquisition des points de mesure. La hauteur du pic dépend de la méthode d'échantillonnage des points, y compris lorsque la rampe appliquée (valeur initiale, valeur finale, pente) est la même [Baudez, 2006].

Cette méthode, dont les résultats sont très dépendants des conditions expérimentales, ne pourra donc pas être utilisée pour estimer quantitativement l'état de structure d'un matériau. Cependant, il reste possible, en utilisant un protocole expérimental identique, de comparer des échantillons.

Baudez [Baudez, 2006] met cependant en évidence l'existence d'une même déformation critique pour laquelle apparaît ce pic de contrainte, quelle que soit la pente de la rampe de montée en gradient de cisaillement (Figure II- 47). Cette déformation critique est donc un paramètre intrinsèque au matériau.

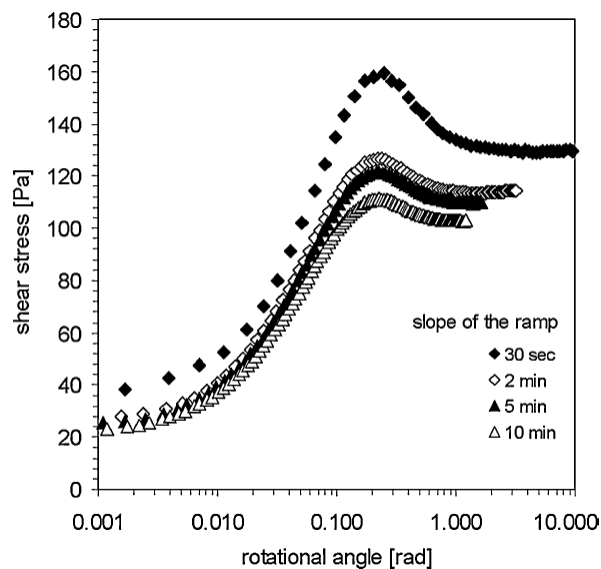


Figure II- 47 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation en réponse à une rampe de montée en gradient de cisaillement. Le pic initial de contrainte apparaît à la même déformation critique quelle que soit la pente de la rampe.

6.2 Saut de gradient de vitesse

L'application d'un palier à vitesse de cisaillement constant jusqu'à atteindre un régime permanent permet l'obtention d'un état de structure fixe. La brusque modification du taux de cisaillement entraîne alors une modification de la structure et donc de la viscosité en régime transitoire, jusqu'à atteindre un nouveau régime permanent à structure fixe. Cette méthode est couramment utilisée pour caractériser la thixotropie d'un matériau ([Weltmann, 1943],[Dullaert, Mewis, et al., 2005]) car elle permet d'observer de manière découplée les effets du gradient de cisaillement et du temps. En effet, elle permet le suivi de la cinétique d'évolution de la contrainte du matériau, par exemple, sous un gradient de cisaillement constant.

Une augmentation brusque du gradient de cisaillement mène à l'observation de la cinétique de déstructuration du matériau, tandis qu'une diminution brutale du gradient de vitesse mène à l'observation de la cinétique de restructuration du matériau (Figure II- 48).

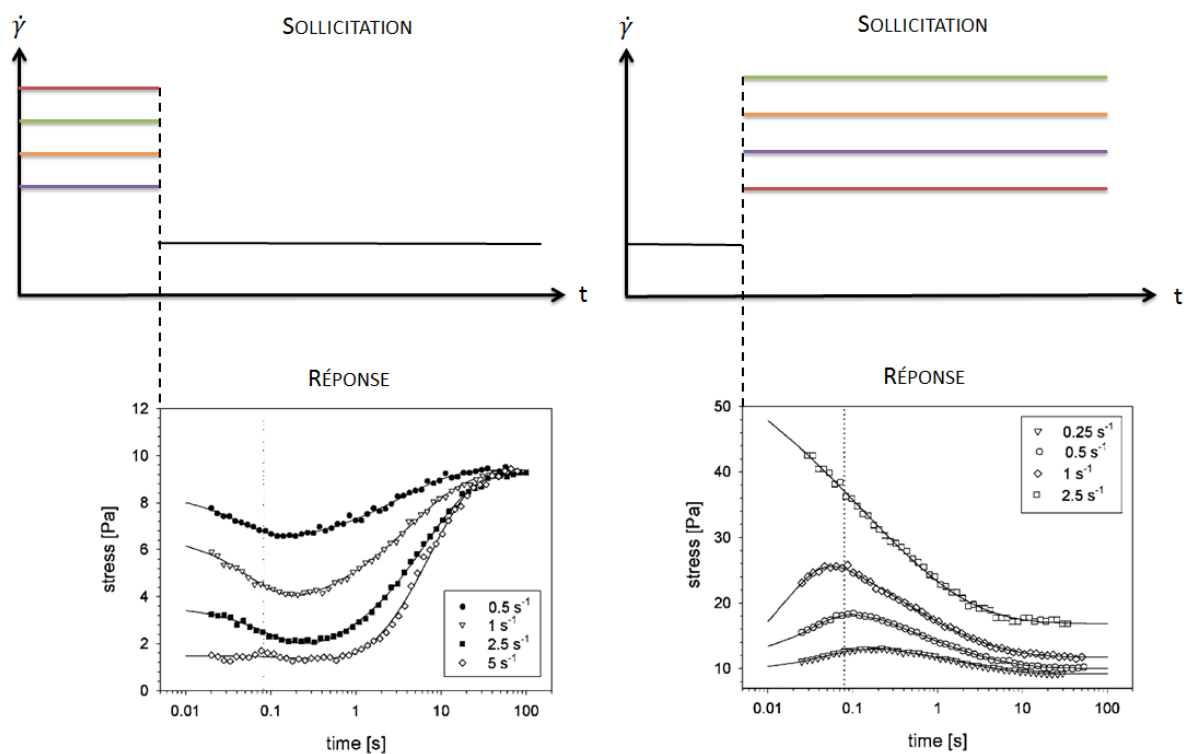


Figure II- 48 : Principe des mesures par saut de gradient de vitesse et exemple de résultats obtenus sur une suspension de particules de silice fumée dans un fluide Newtonien [Dullaert, Mewis, 2005].

Dullaert et Mewis [Dullaert, Mewis, 2005] décrivent, pour un saut de gradient de cisaillement croissant comme pour un saut décroissant, une réponse viscoélastique du matériau lorsque le gradient de vitesse final est suffisamment faible. Dans le cas d'essais de restructuration, celle-ci est observée aux temps courts qui suivent le temps auquel le minimum de contrainte. Dans le cas des essais de déstructuration, la réponse viscoélastique est observée aux premiers instants qui suivent le saut de gradient de cisaillement.

Lorsqu'on atteint un écoulement permanent, et donc un comportement supposé purement visqueux, et qu'on augmente le gradient de cisaillement, on observe pour la suspension modèle

étudiée, l'apparition d'effets élastiques. Cela implique pour ce matériau l'existence d'une élasticité résiduelle y compris en régime liquide.

Lorsque le saut de gradient de cisaillement est décroissant, on observe pour des temps supérieurs à une seconde une augmentation de la contrainte, ce qui traduit une restructuration du matériau sous cisaillement. Le minimum de contrainte est atteint pour un même temps de cisaillement quelle que soit l'amplitude du saut. De même, quelle que soit l'amplitude du saut de gradient de cisaillement, le régime permanent est atteint pour un même temps de cisaillement. La cinétique de restructuration ne semble donc pas impactée par l'amplitude du saut de gradient de cisaillement. Pour le matériau étudié par Dullaert et Mewis, les forces qui gouvernent la restructuration semblent donc être les mêmes quelle que soit la sollicitation imposée. On peut alors supposer, par extension, que la cinétique de restructuration est la même que celle qui pourrait être observée au repos.

Lorsque le saut de gradient de cisaillement est croissant, une déstructuration du matériau est observée. On observe un pic de contrainte, qui est atteint pour des temps d'autant plus courts que l'amplitude du saut de gradient de cisaillement est élevée. De même, la contrainte plateau aux temps longs, traduisant l'obtention d'une structure en régime permanent, est atteinte pour des temps plus courts. Pour un même état de structure initial, le matériau se déstructure donc d'autant plus vite que le gradient de cisaillement final est atteint.

Considérant ces résultats, il apparaît intéressant de s'intéresser à la valeur de déformation à laquelle a lieu le pic de contrainte. Ainsi, en multipliant le temps auquel apparaît le pic de contrainte avec la valeur de gradient de cisaillement appliqué (valeurs présentées dans le Tableau II- 2), on constate que le pic de contrainte apparaît pour une unique valeur de déformation, qui semble de ce fait intrinsèque au matériau.

Gradient de cisaillement $\dot{\gamma} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Temps correspondant au pic de contrainte $t_{pic} \text{ (s)}$	Déformation correspondant au pic de contrainte $\gamma_{pic} = \dot{\gamma} \times t_{pic} \text{ (-)}$
1	0.06	0.06
0.5	0.12	0.06
0.25	0.23	0.0575

Tableau II- 2 : Calcul de la déformation atteinte lors du pic de contrainte observé pendant les essais de déstructuration présentés par la Figure II- 48.

6.3 Rhéométrie par superposition d'un signal oscillant à un signal continu

La rhéométrie par superposition consiste à sonder le comportement du matériau sous gradient de cisaillement (ou contrainte) constant en appliquant conjointement à l'écoulement un signal oscillant dans le domaine linéaire. Elle permet ainsi de suivre l'évolution des modules élastiques et visqueux du matériau en écoulement, et donc d'obtenir des informations sur l'effet de l'écoulement sur les propriétés mécaniques du matériau testé. Cette méthode est généralement utilisée pour étudier les changements structuraux, sous l'effet du cisaillement, de systèmes variés tels que des fluides polymériques ([Osaki, Tamura, et al., 1965],[Simmons, 1968],[Mewis, Kaffashi, et al., 2001],[Somma, Valentino, et al., 2007]) ou des suspensions colloïdales ([Mewis and Schoukens, 1978],[Zeegers, van den Ende, et al., 1995],[Dhont and Wagner, 2001],[Mobuchon, Carreau, et al., 2009]).

La superposition d'un balayage en fréquence à amplitude de déformation comprise dans le domaine linéaire du matériau et d'un écoulement en régime permanent permet d'obtenir un spectre mécanique du comportement du matériau en régime permanent.

La superposition d'oscillations à fréquence et amplitude de déformation constantes dans le domaine linéaire et d'un écoulement en régime transitoire permet quant à elle de suivre les évolutions cinétiques des paramètres mécaniques du matériau.

Deux types de rhéométrie par superposition existent : la superposition *parallèle*, pour laquelle les oscillations sont appliquées dans le sens de l'écoulement principal, et la superposition *orthogonale*, pour laquelle les oscillations sont perpendiculaires à la direction de l'écoulement principal.

En raison de la nature tensorielle de la réponse rhéologique, les modules élastiques et visqueux mesurés par superposition parallèle ou orthogonale ne sont pas équivalents.

6.3.1 Superposition parallèle

Cette méthode consiste à superposer des oscillations de faible amplitude de déformation, à fréquence constante ou bien sous une rampe de fréquences, à un écoulement en régime transitoire ou permanent. Ces oscillations sont imposées dans la direction de l'écoulement principal (Figure II-49).

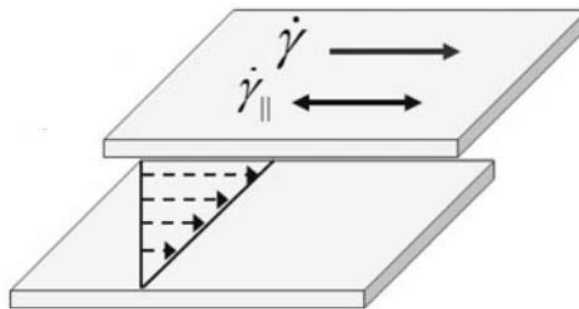


Figure II- 49 : Principe de la superposition parallèle : la perturbation oscillante ($\dot{\gamma}_{||}$) est imposée dans la direction de l'écoulement principal ($\dot{\gamma}$)

La plupart des rhéomètres commercialisés à l'heure actuelle permettent de réaliser ce type d'expérimentations, c'est pourquoi il s'agit de la méthode de superposition la plus utilisée.

Ainsi, Ovarlez et al. ont utilisé cette méthode afin d'étudier la transition solide-liquide de suspensions [Ovarlez and Coussot, 2007], et de suivre les propriétés mécaniques de suspensions thixotropes en fonction de l'histoire thermomécanique du matériau [Ovarlez and Chateau, 2008]. L'interprétation des résultats obtenus a permis de proposer des hypothèses concernant l'impact des forces inter-particulaires sur le comportement macroscopique des matériaux.

Cependant, l'inconvénient de cette méthode est la difficulté d'interprétation des résultats obtenus, en raison du fait que le cisaillement principal et le signal oscillatoire sont couplés. Les modules obtenus perdent alors leur signification physique, et ne peuvent pas être interprétés comme des modules élastique et visqueux [Sunhyung, Mewis, et al., 2013].

6.3.2 Superposition orthogonale

Tout comme la superposition parallèle, cette méthode consiste à superposer des oscillations de faible amplitude de déformation, à fréquence constante ou bien sous une rampe de fréquences, à un écoulement en régime transitoire ou permanent. La différence avec la superposition parallèle réside dans le fait que ces oscillations sont imposées perpendiculairement à l'écoulement principal.

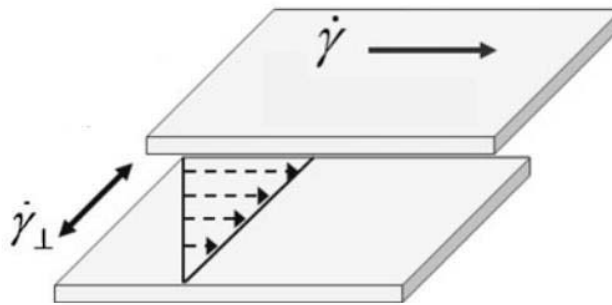


Figure II- 50 : Principe de la superposition orthogonale : la perturbation oscillante ($\dot{\gamma}_{\perp}$) est imposée perpendiculairement à l'écoulement principal ($\dot{\gamma}$)

Contrairement à la superposition parallèle, cette méthode présente un couplage beaucoup plus faible du flux principal avec les oscillations. Ce découplage permet une interprétation beaucoup plus aisée des résultats obtenus. Ainsi, les résultats obtenus par superposition orthogonale sont plus adaptés pour analyser l'effet d'un écoulement sur les matériaux complexes, puisque les modules mesurés gardent leur sens physique et peuvent être interprétés directement en termes de modules élastiques et visqueux [Kim, Mewis, et al., 2013].

Cependant, cette méthode est encore très peu mise en application en raison des difficultés techniques liées à sa mise en œuvre. En effet, les rhéomètres commerciaux ne permettent pas directement de réaliser des expérimentations de superposition orthogonale. Vermant et al (1997) [Vermant, Moldenaers, et al., 1997] ont proposé une méthode d'application de superposition orthogonale basée sur une modification du capteur de force d'un rhéomètre commercial à déformation imposée. Cependant, cette technique reste difficile d'accès en raison du coût du matériel nécessaire et de la nécessité d'appliquer des modifications.

6.4 Mesures dynamiques à amplitude de gradient de cisaillement constant

Lors de l'application d'un gradient de cisaillement constant, le matériau quitte son état de repos et subit l'écoulement imposé. Ainsi, il passe d'un état au repos structuré, et donc d'un comportement solide, à un écoulement visqueux entraînant une déstructuration du matériau. Une transition solide-liquide est alors observée.

Ainsi, suivre l'évolution des modules élastiques et visqueux lors de l'application d'oscillations à amplitude de vitesse de cisaillement constante permet d'observer cette transition solide-liquide.

L'application de cette méthode a été décrite par Wyss et al. [Wyss, Miyazaki, et al., 2007]. Afin d'imposer une amplitude de vitesse de cisaillement constant, une déformation sinusoïdale d'amplitude variable $\gamma(t) = \gamma_0(t) \times \sin(\omega.t)$ est appliquée. Ainsi, l'amplitude de la vitesse de déformation est définie comme suit :

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{d\gamma(t)}{dt} = \gamma_0 \times \omega \times \cos(\omega.t)$$

Equation II. 25

L'amplitude du gradient de cisaillement $\dot{\gamma}_0 = \gamma_0 \times \omega$ est alors maintenue constante en appliquant conjointement une rampe croissante d'amplitude de déformation et une rampe décroissante de fréquence angulaire ω de même pente. (Figure II- 51).

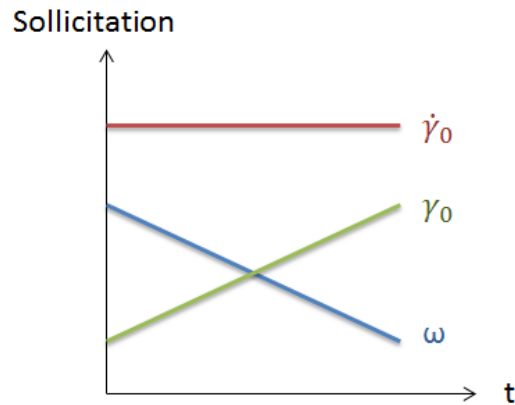


Figure II- 51 : Principe de la méthode de balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante

6.5 Méthode de reconstruction du profil des vitesses et des déformations

La reconstruction du profil des vitesses, présentée précédemment (§II. 2.3.1), permet d'observer le comportement d'un matériau sous une gamme continue de contraintes, pour différents temps de cisaillement. Ainsi, elle permet d'avoir une vue globale du comportement d'un matériau pendant le cisaillement.

Cette méthode paraît donc intéressante pour l'observation de la transition solide-liquide. Elle a notamment permis de mettre en évidence le caractère progressif de la transition solide-liquide des boues (§II.2.3.2) et du gel de Carbopol (§II.3.2.2.2).

7 Conclusion de l'étude bibliographique

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence des lacunes dans la compréhension de la transition solide-liquide, en raison de la difficulté à la caractériser. En effet, les méthodes expérimentales couramment utilisées pour caractériser la transition solide-liquide sont souvent difficiles à mettre en œuvre ou à analyser. De plus, les méthodes les plus adaptées nécessitent généralement l'utilisation d'un rhéomètre à déformation imposée, onéreux, et auquel il faut parfois apporter des modifications pour permettre leur utilisation, par exemple dans le cas de la superposition orthogonale.

De plus, les modèles actuels permettant de décrire le matériau en régime transitoire, ou bien de décrire la transition solide-liquide, sont rares. En effet, les modèles actuellement utilisés pour décrire le comportement rhéologique du gel de carbopol ou des suspensions d'argile sont généralement uniquement valables en régime permanent, et basés sur la définition d'une contrainte seuil

traduisant une transition abrupte entre le régime solide et le régime liquide, ce qui est inadapté pour les matériaux étudiés.

Il a été montré par Dimitrou et al. [Dimitriou, Ewoldt, 2013] que les modèles basés sur une décomposition de la déformation en une somme de contributions élastique et visqueuse étaient plus adaptés pour décrire le comportement rhéologique de matériaux dont la transition solide-liquide n'est pas abrupte. Cependant, les modèles de ce type recensés dans la littérature sont rares, et généralement basés sur des hypothèses simplificatrices. En effet, ceux-ci considèrent une contribution élastique nulle au-dessus du seuil, ou bien un module élastique apparent décroissant lorsque la contrainte appliquée augmente, c'est-à-dire lorsque la structure du matériau se casse.

Or Cheddadi et al. [Cheddadi, Saramito, 2011] ont démontré pour des émulsions que la prise en compte de l'élasticité du matériau, y compris en écoulement, était un paramètre essentiel. Les résultats obtenus par Dullaert et Mewis [Dullaert, Mewis, 2005] pour une suspension modèle et présentés au §II.6.2 montrent également l'existence d'une élasticité résiduelle en régime liquide et qui influence de manière non négligeable le comportement du matériau au-delà du seuil. Enfin, la reconstruction du profil des déformations appliquée aux boues et à un gel de Carbopol a mis en évidence une réponse viscoélastique aux premiers instants du cisaillement et ce, quelle que soit la contrainte.

De plus, considérer un module élastique apparent décroissant avec la contrainte de cisaillement est physiquement illogique. En effet, on peut associer l'élasticité du matériau à la formation d'un réseau solide. De ce fait, lorsque la contrainte augmente, la structure du matériau diminue, et donc ses paramètres solides également. Il apparaît donc incohérent de considérer une élasticité plus faible lorsque la contrainte est plus faible et donc que le matériau est plus structuré.

Les hypothèses simplificatrices émises dans les modèles existants de décomposition de la déformation posent donc problème.

De plus, il serait judicieux de prendre en compte les évolutions de la microstructure du matériau puisque celles-ci sont à l'origine du comportement complexe des matériaux étudiés. Des modèles microstructuraux existent, mais ceux-ci considèrent généralement, par souci de simplicité, que la viscosité et le module élastique du matériau varient linéairement avec la structure ([Quemada, 1999], [Dullaert and Mewis, 2006], [de Souza Mendes, 2009]). Ces hypothèses simplificatrices sont généralement dues à la difficulté d'obtenir des informations concernant les cinétiques d'évolution de la structure sous cisaillement.

Il reste donc beaucoup de travail à fournir dans la compréhension et la modélisation de la transition solide-liquide des matériaux pâteux, et en particulier des gels polymériques et des suspensions colloïdales qui sont le cœur de cette étude.

Dans le chapitre suivant, nous proposerons de définir un nouveau modèle rhéologique pour unifier la description des régimes solide et liquide d'un même matériau, à partir des résultats disponibles dans la littérature. Un chapitre ultérieur sera dédié à valider la forme du modèle proposé, et les hypothèses sur lequel il est basé. Ce modèle devra être capable de décrire le comportement rhéologique du matériau en régime solide comme en régime liquide, et de tenir compte de la thixotropie du matériau.

8 Références

Alexandrou, A.N., Constantinou, N. and Georgiou, G. "Shear rejuvenation, aging and shear banding in yield stress fluids". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **158**, 6-17 (2009).

Amirtharajah, A. and O'Melia, C.R. "Coagulation processes: Destabilization, mixing, and flocculation". MCGRAW-HILL, INC.,(USA). 1194 1194-1990 (1990).

Barnes, H.A. "The yield stress—a review or 'παντα ρει'—everything flows?". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **81**, 133-178 (1999).

Battistoni, P. "Pre-treatment, measurement execution procedure and waste characteristics in the rheology of sewage sludges and the digested organic fraction of municipal solid wastes". *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research* **36**, 33-41 (1997).

Baudez, J.-C. *Rhéologie et physico-chimie des boues résiduelles pâteuses pour l'étude du stockage et de l'épandage*. Thèse de doctorat, Atelier national de reproduction des thèses, Grenoble, (2001)

Baudez, J.-C. "About peak and loop in sludge rheograms". *Journal of Environmental Management* **78**, 232-239 (2006).

Baudez, J.-C. and Coussot, P. "Rheology of aging, concentrated, polymeric suspensions: Application to pasty sewage sludges". *Journal of Rheology (1978-present)* **45**, 1123-1139 (2001).

Baudez, J. and Coussot, P. "Abrupt Transition from Viscoelastic Solidlike to Liquidlike Behavior in Jammed Materials". *Physical review letters* **93**, 128302 (2004).

Baudez, J.C. "Physical aging and thixotropy in sludge rheology". *Applied Rheology* **18**, (2008).

Baudez, J.C. "Physical aging and thixotropy in sludge rheology". *Applied Rheology* **18**, 13495-1-13495-8 (2008).

Baudez, J.C., Ayol, A. and Coussot, P. "Practical determination of the rheological behavior of pasty biosolids". *Journal of Environmental Management* **72**, 181-188 (2004).

Baudez, J.C. and Coussot, P. "Rheology of aging, concentrated, polymeric suspensions: Application to pasty sewage sludges". *Journal of Rheology* **45**, 1123-1140 (2001).

Baudez, J.C., Gupta, R.K., Eshtiaghi, N. and Slatter, P. "The viscoelastic behaviour of raw and anaerobic digested sludge: Strong similarities with soft-glassy materials". *Water Research* **47**, 173-180 (2013).

Baudez, J.C., Markis, F., Eshtiaghi, N. and Slatter, P. "The rheological behaviour of anaerobic digested sludge". *Water Research* **45**, 5675-5680 (2011).

Baudez, J.C., Rodts, S., Chateau, X. and Coussot, P. "New technique for reconstructing instantaneous velocity profiles from viscometric tests: Application to pasty materials". *Journal of Rheology* **48**, 69-82 (2004).

Bekkour, K., Leyama, M., Benchabane, A. and Scrivener, O. "Time-dependent rheological behaviour of bentonite suspensions : An experimental study". *Journal of Rheology* **49**, 1329-1345 (2005).

Benmouffok-Benbelkacem, G., Caton, F., Baravian, C. and Skali-Lami, S. "Non-linear viscoelasticity and temporal behavior of typical yield stress fluids: Carbopol, Xanthan and Ketchup". *Rheologica Acta* **49**, 305-314 (2010).

Bingham, E.C. *Fluidity and Plasticity*. 1922).

Campbell, H.W. and Crescuolo, P.J. "The use of rheology for sludge characterization". *Water Science and Technology* **14**, 475-489 (1982).

Caton, F. and Baravian, C. "Plastic behavior of some yield stress fluids : from creep to long-time yield". *Rheologica Acta* **47**, 601-607 (2008).

Chaari, F., Racineux, G., Poitou, A. and Chaouche, M. "Rheological behavior of sewage sludge and strain-induced dewatering". *Rheologica Acta* **42**, 273-279 (2003).

Cheddadi, I., Saramito, P. and Dollet, B. "Understanding and predicting viscous, elastic, plastic flows". *European Physical Journal E* **34**, (2011).

Coussot, P. "Rheophysics of pastes: A review of microscopic modelling approaches". *Soft Matter* **3**, 528-540 (2007).

Coussot, P. and Piau, J.M. "On the behaviour of fine mud suspensions". *Rheologica Acta* **33**, 175-184 (1994).

Coussot, P., Tabuteau, H., Chateau, X., Tocquer, L. and Ovarlez, G. "Aging and solid or liquid behavior in pastes". *Journal of Rheology* **50**, 975-994 (2006).

Coussot, P., Tocquer, L., Lanos, C. and Ovarlez, G. "Macroscopic vs. local rheology of yield stress fluids". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **158**, 85-90 (2009).

De Kretser, R.G. and Boger, D.V. "A structural model for the time-dependent recovery of mineral suspensions". *Rheologica Acta* **40**, 582-590 (2001).

de Souza Mendes, P.R. "Modeling the thixotropic behavior of structured fluids". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **164**, 66-75 (2009).

Derec, C., Ducouret, G., Ajdari, A. and Lequeux, F. "Aging and nonlinear rheology in suspensions of polyethylene oxide-protected silica particles". *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **67**, 061403/1-061403/9 (2003).

Dhont, J.K. and Wagner, N.J. "Superposition rheology". *Physical Review E* **63**, 021406 (2001).

Dimitriou, C.J., Ewoldt, R.H. and McKinley, G.H. "Describing and prescribing the constitutive response of yield stress fluids using large amplitude oscillatory shear stress (LAOStress)". *Journal of Rheology* (1978-present) **57**, 27-70 (2013).

Divoux, T., Tamarit, D., Barentin, C. and Manneville, S. "Transient Shear banding in a simple yield stress fluid". *Physical review letters* **104**, (2010).

Dullaert, K. and Mewis, J. "A structural kinetics model for thixotropy". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **139**, 21-30 (2006).

Dullaert, K., Mewis, J., Dullaert, K. and Mewis, J. "Thixotropy: Build-up and breakdown curves during flow". *Journal of Rheology* **49**, 1213-1230 (2005).

Elliott, J.H. and Ganz, A.J. "Modification of food characteristics with cellulose hydrocolloids I: Rheological Characterization of an Organoleptic Property (Unctuousness)". *Journal of Texture Studies* **2**, 220-229 (1971).

Elliott, J.H. and Ganz, A.J. "Salad dressings—Preliminary rheological characterization". *Journal of Texture Studies* **8**, 359-371 (1977).

Elliott, J.H. and Green, C.E. "Modification of food characteristics with cellulose hydrocolloids II: The Modified Bingham Body - A Useful Rheological Model". *Journal of Texture Studies* **3**, 194-205 (1972).

Eshtiaghi, N., Markis, F., Baudez, J.-C. and Slatter, P. "Proxy model materials to simulate the elastic properties of digested municipal sludge". *Water Research* **47**, 5557-5563 (2013).

Farno, E., Baudez, J.C., Parthasarathy, R. and Eshtiaghi, N. "Impact of temperature and duration of thermal treatment on different concentrations of anaerobic digested sludge: Kinetic similarity of organic matter solubilisation and sludge rheology". *Chemical Engineering Journal* **273**, 534-542 (2015).

Green, H. and Weltmann, R. "Analysis of Thixotropy of Pigment-Vehicle Suspensions - Basic Principles of the Hysteresis Loop". *Industrial & Engineering Chemistry (Analytical Edition)* **15**, 201-206 (1943).

Guibaud, G., Dollet, P., Tixier, N., Dagot, C. and Baudu, M. "Characterization of the evolution of activated sludges using rheological measurements". *Process Biochemistry* (2003).

Guo, Y., Yu, W., Xu, Y. and Zhou, C. "Liquid-to-solid transition of concentrated suspensions under complex transient shear histories". *Physical review. E, statistical, nonlinear, and soft matter physics* **80**, 061404 (2009).

Gutowski, I.A., Lee, D., de Bruyn, J.R. and Frisken, B.J. "Scaling and mesostructures of Carbopol dispersions". *Rheologica Acta* **51**, 441-450 (2012).

Harris, J. "A continuum theory of time-dependent inelastic flow". *Rheologica Acta* **6**, 6-12 (1967).

Honey, H.C. and Pretorius, W.A. "Laminar flow pipe hydraulics of pseudo-plastic-thixotropic sewage sludges". *Water SA* **26**, 19-26 (2000).

Jorand, F., Zartarian, F., Thomas, F., Block, J.C., Bottero, J.Y., Villemin, G., Urbain, V. and Manem, J. "Chemical and structural (2D) linkage between bacteria within activated sludge flocs". *Water Research* **29**, 1639-1647 (1995).

Khan, S.A. and Zoeller, N.J. "Dynamic rheological behaviour of flocculated fumed silica suspensions". *Journal of rheology* **37**, 1225-1235 (1993).

Kim, S., Mewis, J., Clasen, C. and Vermant, J. "Superposition rheometry of wormlike micellar fluid". *Rheologica Acta* **52**, 727-740 (2013).

Labanda, J. and Llorens, J. "A structural model for thixotropy of colloidal dispersions". *Rheologica Acta* **45**, 305-314 (2006).

Lolito, V., Spinosa, L., Mininni, G. and Antonacci, R. "The rheology of sewage sludge at different steps of treatment". *Water Science and Technology* **36**, 79-85 (1997).

Luckham, P.F. and Rossi, S. "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions". *Advances in Colloid and Interface Science* **82**, 43-92 (1999).

Masschaele, K., Fransaer, J. and Vermant, J. "Direct visualization of yielding in model two-dimensional colloidal gels subjected to shear flow". *Journal of Rheology* **53**, 1437-1460 (2009).

Masschaele, K., Fransaer, J. and Vermant, J. "Flow induced structure in colloidal gels : direct visualization of model 2D suspensions". *Soft Matter* **7**, 7717-7726 (2011).

Mewis, J., Kaffashi, B., Vermant, J. and Butera, R. "Determining relaxation modes in flowing associative polymers using superposition flows". *Macromolecules* **34**, 1376-1383 (2001).

Mewis, J. and Schoukens, G. "Mechanical spectroscopy of colloidal dispersions". *Faraday Discussions of the Chemical Society* **65**, 58-64 (1978).

Mewis, J. and Wagner, N.J. "Thixotropy". *Advances in colloid and interface science* **147 148**, 214-227 (2009).

Mobuchon, C., Carreau, P.J., Heuzey, M.-C., Reddy, N.K. and Vermant, J. "Anisotropy of nonaqueous layered silicate suspensions subjected to shear flow". *Journal of Rheology* (1978-present) **53**, 517-538 (2009).

Moeller, G. and Torres, L.G. "Rheological characterization of primary and secondary sludges treated by both aerobic and anaerobic digestion". *Bioresource Technology* **61**, 207-211 (1997).

Montes, S. and White, J.L. "Rheological models of rubber-carbon black compounds: low interaction viscoelastic models and high interaction thixotropic - plastic - viscoelastic models". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **49**, 277-298 (1993).

Mori, M., Seyssiecq, I. and Roche, N. "Rheological measurements of sewage sludge for various solids concentrations and geometry". *Process Biochemistry* **41**, 1656-1662 (2006).

Newton, I. *Philosophiae naturalis principia mathematica*. London, 1687).

Nguyen, Q.D. and Boger, D.V. "Thixotropic behaviour of concentrated bauxite residue suspensions". *Rheologica Acta* **24**, 427-437 (1985).

Oppong, F.K. and De Bruyn, J.R. "Diffusion of microscopic tracer particles in a yield-stress fluid". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **142**, 104-111 (2007).

Osaki, K., Tamura, M., Kurata, M. and Kotaka, T. "Complex modulus of concentrated polymer solutions in steady shear¹". *The Journal of Physical Chemistry* **69**, 4183-4191 (1965).

Ovarlez, G. and Chateau, X. "Influence of shear stress applied during flow stoppage and rest period on the mechanical properties of thixotropic suspensions". *Physical review. E, statistical, nonlinear, and soft matter physics* **77**, 061403 (2008).

Ovarlez, G. and Coussot, P. "Physical age of soft-jammed systems". *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **76**, (2007).

Perret, D., Locat, J. and Martignoni, P. "Thixotropic behavior during shear of a fine-grained mud from Eastern Canada". *Engineering Geology* **43**, 31-44 (1996).

Piau, J.M. "Carbopol gels: Elastoviscoplastic and slippery glasses made of individual swollen sponges: Meso- and macroscopic properties, constitutive equations and scaling laws". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **144**, 1-29 (2007).

Putz, A.M.V., Burghilea, T.I., Putz, A. and Burghilea, T. "The solid-fluid transition in a yield stress shear thinning physical gel". *Rheologica Acta* **48**, 673-689 (2009).

Quemada, D. "Rheological modelling of complex fluids. I. The concept of effective volume fraction revisited". *The European Physical Journal Applied Physics* **1**, 119-127 (1998).

Quemada, D. "Rheological modelling of complex fluids: IV: Thixotropic and thixoelectric behaviour. Start-up and stress relaxation, creep tests and hysteresis cycles". *The European Physical Journal Applied Physics* **5**, 191-207 (1999).

Razavi, S.M.A. and Karazhiyan, H. "Flow properties and thixotropy of selected hydrocolloids : Experimental and modeling studies". *Food Hydrocolloids* **23**, 908-912 (2009).

Roussel, N., Lemaître, A., Flatt, R.J. and Coussot, P. "Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art". *Cement and Concrete Research* **40**, 77-84 (2010).

Schwedoff, T. "Recherches expérimentales sur la cohésion des liquides". *J. Phys. Theor. Appl.* **9**, 34-46 (1890).

Simmons, J. "Dynamic modulus of polyisobutylene solutions in superposed steady shear flow". *Rheologica Acta* **7**, 184-188 (1968).

Slibar, A. and Paslay, P.R. "Retarded flow of Bingham materials". *Journal of applied mechanics* **26**, 107-113 (1959).

Somma, E., Valentino, O., Titomanlio, G. and Ianniruberto, G. "Parallel superposition in entangled polydisperse polymer melts: Experiments and theory". *Journal of Rheology* (1978-present) **51**, 987-1005 (2007).

Sozanski, M.M., Kempa, E.S., Grocholski, K. and Bien, J. "The rheological experiment in sludge properties research". *Water Science and Technology* **36**, 69-78 (1997).

Suetsugu, Y. and White, J. "A theory of thixotropic plastic viscoelastic fluids with a time -dependent yield surface and its comparison to transient and steady state experiments on small particle filled polymer melts". *Journal of non-Newtonian fluid mechanics* **14**, 121-140 (1984).

Sunhyung, K., Mewis, J., Clasen, C. and Vermant, J. "Superposition rheometry of a wormlike micellar fluid". *Rheologica Acta* **52**, 727-740 (2013).

Tabuteau, H. *Etude du comportement de fluides viscoélastiques sur un disque en rotation. Applications à l'épandage des boues résiduelles*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale du génie rural, des eaux et des forêts, (2005)

Tabuteau, H., Coussot, P. and Baudet, J.C. "A new approach to the thixotropic behaviour of sewage sludge". *Journal of Residuals Science and Technology* **3**, 233-240 (2006).

Tixier, N. *Approche des propriétés rhéologiques de suspensions biologiques floculées*. Thèse de doctorat, Université de Limoges, Limoges, (2003)

Tixier, N., Guibaud, G. and Baudu, M. "Towards a rheological parameter for activated sludge bulking characterisation". *Enzyme and Microbial Technology* **33**, 292-298 (2003).

Toorman, E.A. "Modelling the thixotropic behaviour of dense cohesive sediment suspensions". *Rheologica Acta* **36**, 56-65 (1997).

Uhlherr, P.H.T., Guo, J., Tiu, C., Zhang, X.M., Zhou, J.Z.Q. and Fang, T.N. "The shear-induced solid–liquid transition in yield stress materials with chemically different structures". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **125**, 101-119 (2005).

Valioulis, I. *Relationship between settling, dewatering and rheological properties of activated sludge*. Thèse de doctorat, Cornell University, Ithaca, New-York, USA, (1980)

Vermant, J., Moldenaers, P., Mewis, J., Ellis, M. and Garritano, R. "Orthogonal superposition measurements using a rheometer equipped with a force rebalanced transducer". *Review of scientific instruments* **68**, 4090-4096 (1997).

Weltmann, R. "Breakdown of thixotropic structures as a function of time". *Journal of Applied Physics* **14**, 343-350 (1943).

Wingender, J., Neu, T.R. and H.C., F. *Microbial Extracellular Polymeric Substances*. Berlin, 1999).

Wyss, H., Miyazaki, K., Mattsson, J., Hu, Z., Reichman, D. and Weitz, D. "Strain-Rate Frequency Superposition: A Rheological Probe of Structural Relaxation in Soft Materials". *Physical review letters* **98**, 238-303 (2007).

Yen, P.S., Chen, L.C., Chien, C.Y., Wu, R.M. and Lee, D.J. "Network strength and dewaterability of flocculated activated sludge". *Water Research* **36**, 539-550 (2002).

Yen, P.S. and Lee, D.J. "Errors in bound water measurements using centrifugal settling method". *Water Research* **35**, 4004-4009 (2001).

Yziquel, F., Carreau, P.J., Moan, M. and Tanguy, P.A. "Rheological modeling of concentrated colloidal suspensions". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **86**, 133-155 (1999).

Zeegers, J., van den Ende, D., Blom, C., Altena, E.G., Beukema, G.J. and Mellema, J. "A sensitive dynamic viscometer for measuring the complex shear modulus in a steady shear flow using the method of orthogonal superposition". *Rheologica acta* **34**, 606-621 (1995).

Chapitre III : Vers une modélisation unifiée des régimes solide et liquide

Dans le chapitre précédent, nous avons posé les bases des connaissances rhéologiques actuelles concernant les trois matériaux considérés dans cette étude, à savoir un gel de Carbopol, une suspension de bentonite et une boue d'épuration.

L'analyse de la littérature suggère que le comportement rhéologique de ces matériaux peut être divisé en trois régimes de comportement :

- Un régime solide aux contraintes faibles
- Un régime intermédiaire où cohabitent des effets solides et liquides
- Un régime liquide aux contraintes élevées

La transition solide-liquide de ces matériaux apparaît donc progressive tandis que les modèles actuellement disponibles pour décrire le comportement rhéologique des matériaux pâteux sont généralement basés sur la description d'une transition solide-liquide abrupte et apparaissant à une contrainte seuil unique.

Quelques modèles basés sur une décomposition de la déformation en contributions solide et liquide existent dans la littérature, et permettent de mieux prendre en compte le caractère progressif de la transition solide-liquide. Ils sont cependant basés sur des hypothèses simplificatrices concernant la contribution solide. En effet, celle-ci est considérée décroissante avec la contrainte, et nulle en écoulement. Les essais de reconstruction du profil des déformations mettent cependant en évidence l'existence d'une élasticité résiduelle en écoulement.

Il apparaît donc nécessaire d'améliorer les modèles actuellement disponibles pour décrire le comportement rhéologique des matériaux pâteux. Dans ce chapitre, nous allons décrire les hypothèses faites et poser les équations qui composent le modèle proposé, à partir des connaissances actuelles disponibles dans la littérature.

Il s'agira alors dans le chapitre IV de valider les différentes hypothèses posées.

Sommaire

1	Les bases du modèle	83
1.1	Forme générale du modèle	83
1.2	Quelques exemples de comportements pris en compte par le modèle	85
1.2.1	Modèle de Maxwell.....	85
1.2.2	Matériau rhéo-fluidifiant à module élastique constant.....	86
1.2.3	Matériau rhéo-fluidifiant à contribution solide de type Kelvin-Voigt.....	87
1.2.4	Cas d'un matériau thixotrope : modèle de Baudet [Baudet, 2008] pour les boues d'épuration	88

1.2.5	Régime liquide	93
1.2.6	Conclusion sur le modèle de Baudez	96
1.3	Bilan sur la forme générale du modèle.....	97
2	Détermination des évolutions de la contribution solide.....	97
2.1	Evolutions dans le temps de cisaillement	97
2.2	Prise en compte de l'effet du temps de repos	99
2.3	Evolution du module élastique avec la contrainte.....	102
3	Détermination des évolutions de la contribution liquide	103
4	Analyse des prédictions faites par ce modèle.....	106
4.1	Cas d'une contrainte faible : réponse du modèle en régime solide	107
4.2	Cas d'une contrainte élevée : réponse du modèle en régime liquide.....	110
4.2.1	Influence des paramètres liquides du modèle sur la prédiction du comportement du matériau	110
4.2.2	Effet du temps de repos	111
4.2.3	Restructuration sous cisaillement.....	112
4.3	Cas d'une contrainte intermédiaire : prédiction de la transition solide-liquide	113
5	Bilan.....	115
6	Références	117

1 Les bases du modèle

1.1 Forme générale du modèle

Nous avons mis en évidence par l'étude de la littérature le fait qu'une décomposition de la déformation en contributions solide et liquide dépendant du temps et de la sollicitation appliquée était la voie la plus adaptée pour modéliser le comportement des matériaux pâteux ([Dimitriou, Ewoldt, et al., 2013],[Baudez, 2008]).

$$\gamma(\tau; t) = \gamma_{solide}(\tau; t) + \gamma_{liquide}(\tau; t)$$

Equation III. 1

Le comportement solide des matériaux étudiés est généralement modélisé par :

- un modèle de Kelvin-Voigt ([Benmouffok-Benbelkacem, Caton, et al., 2010],[Coussot, Tabuteau, et al., 2006])

$$\gamma_{solide}(\tau; t) = \frac{\tau}{G} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{G}{\eta} \cdot t\right)\right)$$

Equation III. 2

- une contribution purement élastique aux contraintes faibles ([Putz, Burghilea, et al., 2009],[Chaari, Racineux, et al., 2003],[Uhlherr, Guo, et al., 2005])

$$\gamma_{solide}(\tau; t) = \frac{\tau}{G}$$

Equation III. 3

Les paramètres de ces deux modèles peuvent évoluer avec le temps de repos. En effet, le comportement solide du matériau peut être caractérisé par un module élastique qui augmente continûment avec le temps de repos ([Derec, Ducouret, et al., 2003],[Coussot, Tabuteau, 2006])

$$G = E \cdot \ln\left(\frac{t_w}{t_0}\right)$$

Equation III. 4

Afin de pouvoir prendre en compte ces trois résultats, on se propose dans un premier temps de décrire la contribution solide sous la forme suivante :

$$\gamma_{solide}(\tau; t; t_w) = \frac{\tau}{G(\tau; t; t_w)}$$

Equation III. 5

En régime liquide, un écoulement permanent sous contrainte constante est caractérisé par une viscosité constante dans le temps, dépendant uniquement de la contrainte imposée. Soit :

$$\frac{\dot{\gamma}}{\tau} = \frac{1}{\eta(\tau)}$$

Equation III. 6

En intégrant cette expression, on obtient :

$$\gamma_{liquide}(\tau; t) = \frac{\tau}{\eta(\tau)} \cdot t + Cste$$

Equation III. 7

Or pour un temps de cisaillement nul, la déformation liquide associée est nulle, donc $Cste = 0$, soit :

$$\gamma_{liquide}(\tau; t) = \frac{\tau}{\eta(\tau)} \cdot t$$

Equation III. 8

En régime transitoire, cependant, une évolution de la viscosité dans le temps jusqu'à atteindre un régime permanent est observée. Cette évolution de la viscosité est attribuée à l'évolution de la microstructure dans le temps (§II.5.2.2.1). Afin de tenir compte de ces évolutions de la viscosité apparente en régime transitoire, la contribution liquide sera définie sous la forme suivante :

$$\gamma_{liquide}(\tau; t) = \frac{\tau}{\eta(\tau; t)} \cdot t$$

Equation III. 9

Le modèle que nous proposons est alors analogue à un modèle de Maxwell dont les paramètres élastique et visqueux dépendent du temps et de la sollicitation appliquée, et peut être décrit comme suit :

$$\gamma(\tau; t) = \frac{\tau}{G(\tau; t; t_w)} + \frac{\tau}{\eta(\tau; t)} \cdot t$$

Equation III. 10

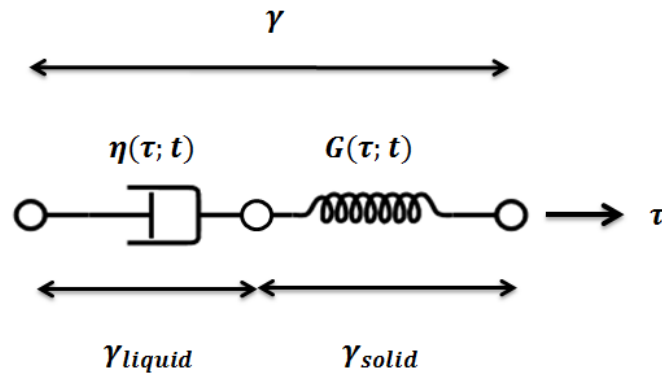


Figure III- 1 : Modèle mécanique correspondant à la décomposition de la déformation en la somme d'une contribution élastique et d'une contribution visqueuse toutes deux dépendant du temps et de la contrainte appliquée

1.2 Quelques exemples de comportements pris en compte par le modèle

1.2.1 Modèle de Maxwell

Si G et η sont constants, le comportement décrit se réduit alors à un fluide de Maxwell. La complaisance totale observée lors d'un essai de fluage est la même quelle que soit la contrainte imposée.

Aux temps courts, la complaisance totale traduit un comportement solide, tandis qu'aux temps longs, elle traduit un comportement liquide. Sur une plage de temps intermédiaires, lorsqu'aucune des deux contributions ne peut être négligée devant l'autre, on observe une cohabitation d'effets solides et liquides (Figure III- 2).

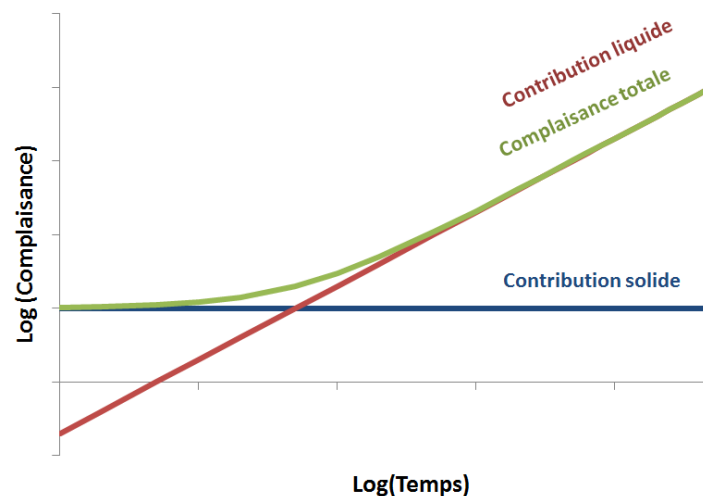


Figure III- 2 : Evolution de la complaisance dans le temps lorsqu'une contrainte constante est appliquée. Ce résultat est obtenu par prédiction à l'aide de l'Equation III. 10 en considérant que les paramètres du modèle, i.e. G et η , sont constants dans le temps et avec la contrainte. Ces conditions correspondent au modèle de Maxwell.

Lorsque la complaisance totale traduit un comportement solide, la complaisance solide prédomine sur la complaisance liquide, ce qui est vrai tant que le temps de cisaillement est inférieur au rapport de la viscosité par le module élastique :

$$\frac{\gamma_{solide}}{\tau} \gg \frac{\gamma_{liquide}}{\tau}$$

$$\text{soit : } \frac{\eta}{G} \gg t$$

Equation III. 11

$\frac{\eta}{G}$ correspond donc à un temps caractéristique du matériau.

$$\frac{\eta}{G} \gg t : \text{Comportement solide}$$

$$t \approx \frac{\eta}{G} : \text{Cohabitation d'effets solides et liquides}$$

$$\frac{\eta}{G} \ll t : \text{Comportement liquide}$$

Equation III. 12

1.2.2 Matériau rhéo-fluidifiant à module élastique constant

Considérons maintenant que les paramètres du modèle sont constants dans le temps, mais que la viscosité diminue avec la contrainte appliquée selon la forme présentée par la Figure III- 3a, ce qui correspond à un fluide rhéo-fluidifiant non thixotrope, on observe alors (Figure III- 3b), pour chaque contrainte, un comportement solide aux temps courts correspondant à un plateau de complaisance, suivi d'un comportement liquide aux temps longs correspondant à une augmentation continue de la complaisance. La transition entre le régime solide et le régime liquide, correspondant au changement de pente de la complaisance, est alors prédite d'autant plus tôt que la contrainte imposée est élevée, et donc que la viscosité est faible.

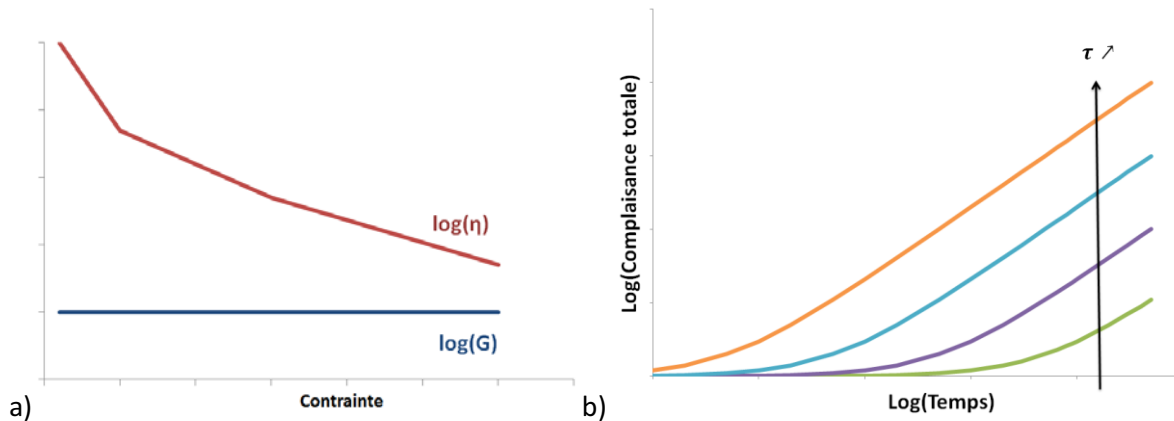


Figure III- 3 : a) Evolution des paramètres, i.e. élasticité et viscosité, du modèle, et b) évolution correspondante de la complaisance dans le temps lorsqu'une contrainte constante est appliquée.

Cette évolution du temps auquel a lieu la transition solide-liquide s'explique par l'allure des courbes de complaisances solide et liquide prédites par le modèle (Figure III- 4). Ainsi, plus la contrainte est élevée, i.e. plus la viscosité est faible, et plus la complaisance liquide est élevée. Pour une même valeur de module élastique, la complaisance liquide devient donc prédominante devant la contribution solide pour des temps plus courts, ce qui revient à dire que le temps caractéristique du matériau, tel que défini par l'Equation III. 12, diminue lorsque la contrainte augmente.

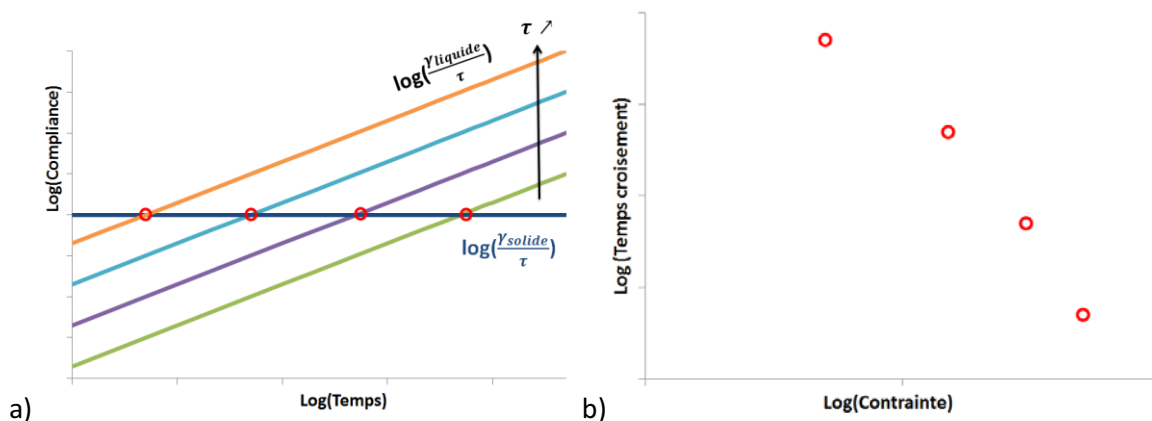


Figure III- 4 : a) Evolution de la complaisance solide et de la complaisance liquide prédites par le modèle pour un matériau rhéo-fluidifiant à module d'élasticité constant lorsque différentes contraintes constantes dans le temps sont imposées et b) évolution du temps de croisement des contributions solides et liquides, correspondant à un temps caractéristique du matériau

Par exemple, lorsqu'on considère un matériau rhéo-fluidifiant d'Ostwald, on a :

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \text{ avec } n < 1$$

Equation III. 13

Soit :

$$\left(\frac{\gamma}{\tau}\right)_{\text{liquide}} = \frac{\tau^{\frac{1}{n}-1}}{k^{\frac{1}{n}}}$$

Equation III. 14

Le temps caractéristique du matériau est alors une fonction décroissante de la contrainte appliquée, définie comme suit :

$$t_{\text{carac.}} = \frac{k^{\frac{1}{n}}}{G} \cdot \tau^{1-\frac{1}{n}} \text{ avec } \left(1 - \frac{1}{n}\right) < 0$$

Equation III. 15

1.2.3 Matériau rhéo-fluidifiant à contribution solide de type Kelvin-Voigt

Considérons les mêmes évolutions de la viscosité que dans le cas précédent, mais avec une contribution solide variable dans le temps, suivant un modèle de Kelvin-Voigt :

$$\gamma_{\text{solide}} = \frac{\tau}{G} \cdot (1 - e^{-A \cdot t})$$

Equation III. 16

Le comportement de ce type de matériau prédit par le modèle est présenté par la Figure III- 5.

Aux contraintes les plus élevées, on constate que la complaisance liquide devient supérieure à la complaisance solide pour des temps très courts. Le temps caractéristique du matériau est faible, et le comportement du matériau est de type liquide.

Aux contraintes intermédiaires, on observe un comportement solide aux premiers instants et un écoulement permanent aux temps longs caractérisé par une relation affine de la déformation avec la contrainte appliquée, ce qui traduit l'obtention d'une viscosité constante. Aux temps intermédiaires, on observe un point d'inflexion dans la courbe qui traduit la transition solide-liquide. Tout comme dans le cas précédent une diminution du temps caractéristique du matériau lorsque la contrainte appliquée augmente.

Pour la contrainte la plus faible testée, correspondant à une viscosité très élevée, la complaisance liquide est inférieure à la complaisance solide pour tout le temps de l'essai. Le comportement observé est alors de type solide. Le temps caractéristique du matériau est de 14 300s, i.e. il est très supérieur au temps de l'essai, ce qui mène au fait que l'on n'observe pas le régime liquide.

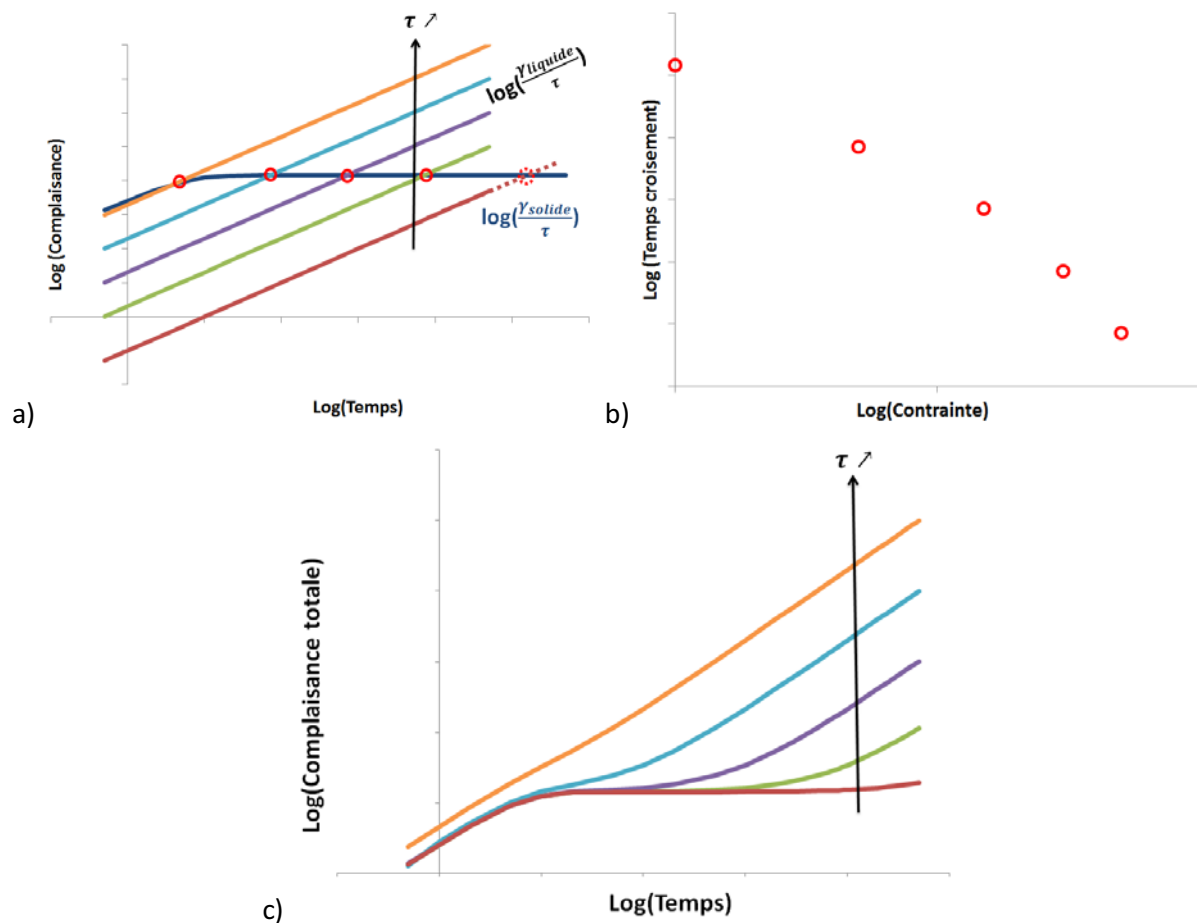


Figure III- 5 : a) Evolution de la complaisance solide et de la complaisance liquide prédites par le modèle pour un matériau rhéo-fluidifiant à contribution solide variable dans le temps (Kelvin-Voigt) lorsque différentes contraintes constantes dans le temps sont imposées, b) évolution du temps de croisement des contributions solides et liquides, correspondant à un temps caractéristique du matériau et c) évolution correspondante de la complaisance totale dans le temps prédite par le modèle lorsqu'une contrainte constante est appliquée. Ces courbes ont été obtenues pour $G = 7 \text{ Pa}$, $A = 2 \text{ s}^{-1}$ et la viscosité évoluant comme dans le cas du matériau rhéo-fluidifiant à module élastique constant (§III.1.2.2)

Ces résultats expliquent le fait que la détermination de la contrainte seuil dépende des conditions expérimentales, et notamment du temps de cisaillement. En effet, lorsque le temps de cisaillement est inférieur au temps caractéristique du matériau, la transition solide-liquide n'est pas observée.

1.2.4 Cas d'un matériau thixotrope : modèle de Baudez [Baudez, 2008] pour les boues d'épuration

Dans le cas des matériaux thixotropes, comme nous l'avons montré précédemment, les paramètres rhéologiques du matériau évoluent dans le temps, en raison de variations de structure du matériau (§II.5.2). Cette forme de modèle permet donc de prendre en compte, par exemple, une diminution de la viscosité dans le temps sous cisaillement intense, due à une déstructuration du matériau, ou bien une augmentation du module élastique au repos correspondant à une restructuration du matériau.

Prenons pour exemple le modèle de décomposition de la déformation proposé par Baudez [Baudez, 2008] pour décrire la transition solide-liquide progressive de boues d'épuration en tenant compte de l'origine microstructurale des changements de comportement macroscopiques :

$$\gamma(\tau; t) = (1 - \lambda(\tau; t)) \cdot \gamma_{solide} + \lambda(\tau; t) \cdot \gamma_{liquide}$$

$$avec : \begin{cases} \gamma_{solide} = \frac{\tau}{G} \cdot (1 - e^{-a \cdot t}) \\ \gamma_{liquide} = k(\tau) \cdot t \\ \lambda(\tau; t) = \frac{1 - e^{-\mu t}}{\left(\frac{t}{t_0}\right)^m + e^{-\mu t}} \end{cases}$$

Equation III. 17

Les paramètres G et a sont indépendants de la sollicitation imposée et du temps de cisaillement. $k(\tau)$ traduit les évolutions de l'inverse de la viscosité en régime permanent. On considèrera donc une fonction croissante de la contrainte, bien que ce ne soit pas précisé dans les travaux de Baudez. μ augmente avec la contrainte tandis que m décroît avec la contrainte en régime solide, jusqu'à atteindre 0 pour le régime liquide. t_0 est un paramètre d'adimensionnement du temps. On considèrera $t_0 = 1$.

Dans ce modèle, $\lambda(\tau; t)$ est un paramètre microstructural. Lorsque $\lambda(\tau; t)$ vaut 1, le matériau est totalement déstructuré, tandis que $\lambda(\tau; t) = 0$ correspond à un état totalement structuré. Le modèle considère ainsi la somme d'une contribution solide et d'une contribution liquide pondérées par un facteur de structure. Ainsi, lorsque le matériau est totalement structuré, $\lambda(\tau; t) = 0$ et seule la contribution solide est observée. Au contraire, lorsque le matériau est totalement déstructuré, la contribution liquide $(1 - \lambda(\tau; t)) \cdot \gamma_{solide}$ s'annule et seule la contribution solide est observée.

1.2.4.1 Evolutions du paramètre de structure

Intéressons-nous dans un premier temps aux évolutions du paramètre de structure $\lambda(\tau; t)$ (Figure III-6). Celui-ci est croissant aux premiers instants du cisaillement, traduisant une déstructuration prédominante du matériau sous cisaillement. Lorsque le temps augmente, on observe une diminution de la pente jusqu'à atteindre une valeur maximale du facteur de structure. Celle-ci est alors suivie, lorsque m est différent de 0, d'une diminution de λ dans le temps, ce qui traduit une restructuration prédominante du matériau sous cisaillement. Cette forme du facteur de structure suppose donc une compétition entre la déstructuration et la restructuration du matériau sous cisaillement.

L'impact des paramètres μ et m sur les évolutions de λ sont présentées par la Figure III-6.

Le paramètre μ influence la valeur du pic de λ . Ainsi, plus μ est élevé plus le matériau atteint un état déstructuré avant que la restructuration ne prédomine. On remarque cependant que pour des valeurs élevées de μ , le facteur de structure modélisé excède 1, ce qui est contraire aux hypothèses faites sur λ . La valeur paramètre μ devra être choisie telle que $\forall t, \lambda \leq 1$.

Baudez impose μ croissant avec la contrainte imposée, ce qui revient à considérer que le matériau atteint un état de plus en plus déstructuré lorsque le cisaillement est intense, ce qui paraît physiquement logique.

Le paramètre m influence quant à lui la pente de la décroissance du paramètre λ . Deux cas sont à distinguer :

- Lorsque $m = 0$, i.e. lorsque le matériau est en régime liquide, le facteur de structure augmente, ce qui traduit une prédominance de la déstructuration du matériau. λ atteint ensuite un plateau de valeur 1. Ainsi, lorsque la contrainte excède une certaine valeur pour laquelle $m = 0$, une déstructuration progressive du matériau est observée jusqu'à atteindre un état totalement déstructuré, et ce, quelle que soit la valeur de la contrainte au-delà du seuil.
- Lorsque $m \neq 0$, i.e. lorsque le matériau est en régime solide, la déstructuration du matériau prédomine aux premiers instants, puis la restructuration du matériau devient prépondérante et on observe une restructuration progressive du matériau. Le paramètre de structure tend alors vers 0 aux temps longs. Dans ce cas, plus m est élevé, plus le matériau se restructure vite.

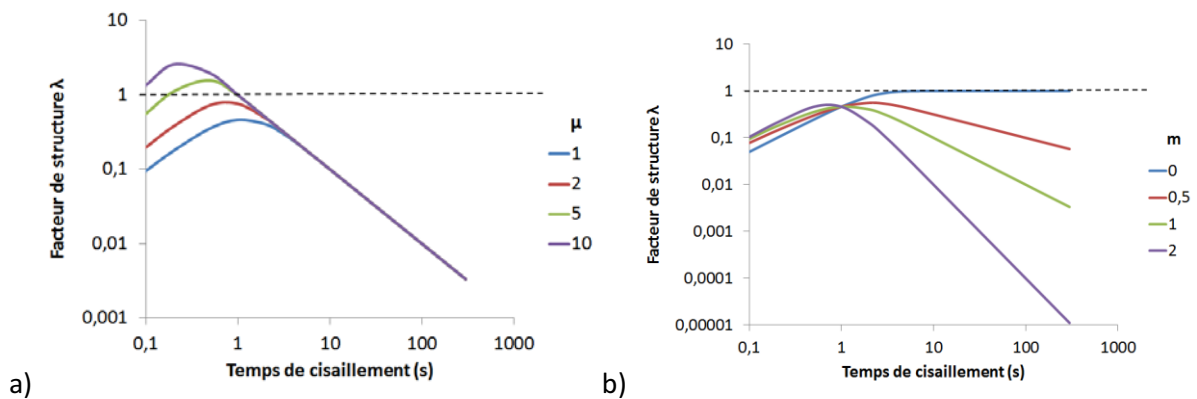


Figure III- 6 : Impact des paramètres μ et m sur les évolutions du facteur de structure λ pendant le cisaillement

L'auteur propose donc deux cas : un régime liquide, pour lequel le matériau atteint toujours un état totalement déstructuré, et un régime solide pour lequel le matériau se restructure totalement aux temps longs quelle que soit la contrainte. La restructuration est d'autant plus rapide que la contrainte est faible.

Cette forme ne permet donc pas de décrire un matériau comme celui étudié par Masschaele et al. [Masschaele, Fransaer, et al., 2011]. En effet, ces auteurs ont mis en évidence une évolution de la structure atteinte en régime permanent, en fonction du gradient de cisaillement imposé.

1.2.4.2 Régime solide

On s'intéresse ici au régime solide défini par Baudez [Baudez, 2008] tel que $m \neq 0$.

Pour les contraintes les plus faibles, une valeur de m supérieure à 1 entraîne la description d'une déformation totale décroissante dans le temps (Figure III- 7). Nous nous limiterons donc au cas suivant : $0 < m \leq 1$

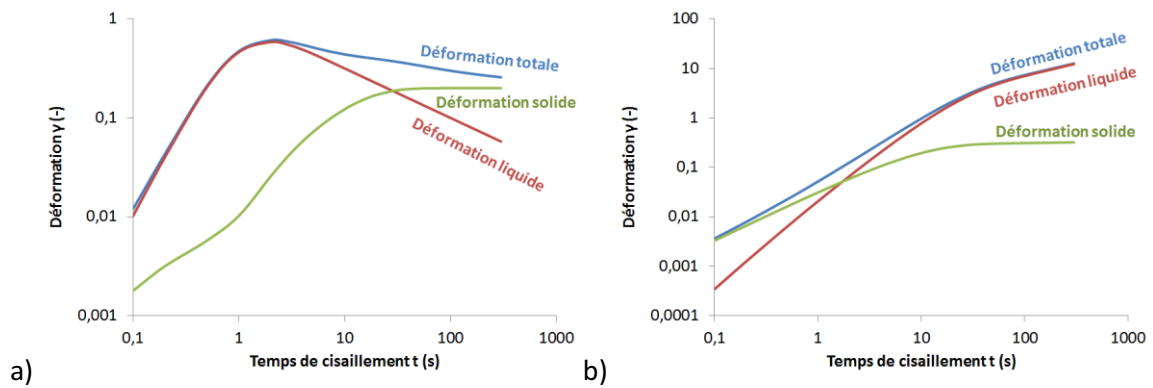


Figure III- 7 : Evolution de la déformation dans le temps prédite par le modèle de Baudet pour a) $m > 1$ et b) $m < 1$.

Les différentes valeurs utilisées pour chaque paramètre en fonction de la contrainte sont présentées dans le Tableau III- 1. Ces valeurs répondent aux critères imposés par l'auteur.

τ	μ	m	k	G	a
1	1	0.92	1	5	0.03
5	3	0.6	2	5	0.03
10	5.5	0,2	3	5	0.03

Tableau III- 1 : Valeurs choisies pour les différents paramètres du modèle de Baudet en régime solide

La réponse en déformation à différents niveaux de contrainte constante dans le temps est présentée.

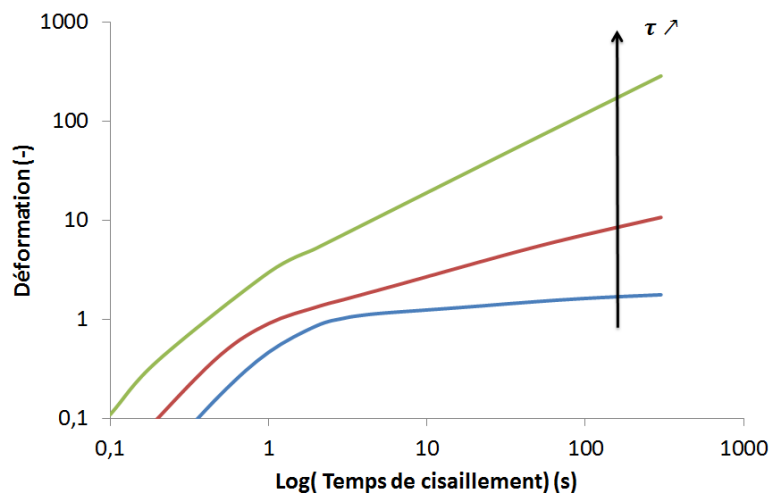


Figure III- 8 : Réponse en fluage prédite par le modèle de Baudet en régime solide pour différentes contraintes. Les paramètres utilisés pour obtenir ces résultats sont présentés dans le Tableau III- 1.

Ce modèle permet de décrire une réponse de type Kelvin-Voigt, avec un plateau de déformation atteint rapidement, aux contraintes faibles. Lorsque la contrainte est augmentée, la déformation plateau est de plus en plus élevée, et atteinte pour des temps de plus en plus longs. Pour la contrainte la plus élevée que nous avons simulée, le plateau de déformation n'a pas été atteint, et un allongement de l'essai serait nécessaire pour l'observer.

Ce comportement s'explique par le fait que lorsque la contrainte est augmentée, la déstructuration du matériau est plus importante. Ainsi, bien que la restructuration du matériau reste prédominante,

la structure du matériau se reforme moins vite lorsque la contrainte est plus élevée. En fin d'essai, plus la contrainte est élevée, plus le matériau est déstructuré. Ce résultat est physiquement logique.

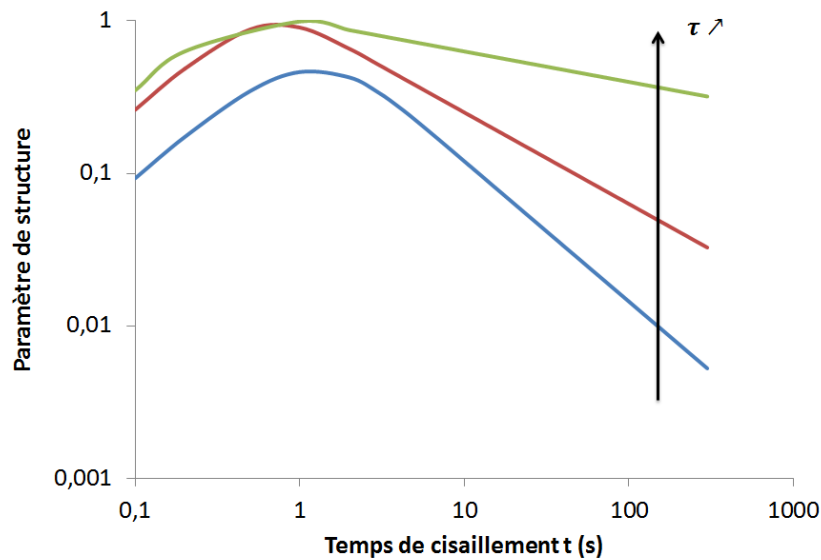


Figure III- 9 : Evolution du paramètre de structure prédit par le modèle de Baudez en régime solide pour des essais de fluage sous différents niveaux de contrainte. Les paramètres utilisés pour obtenir ces résultats sont présentés dans le Tableau III- 1.

Si l'on s'intéresse plus spécifiquement au module élastique apparent $G_{app} = \frac{G}{(1-\lambda).(1-e^{-at})}$ décrit par le modèle (Figure III- 10), on constate une augmentation du module élastique pour des temps inférieurs à 1s, ce qui correspond à la gamme de temps pour laquelle le matériau se restructure. Le module élastique atteint alors sa valeur maximale lorsque le matériau est le plus restructuré. Au contraire, on observe une diminution du module élastique dans le temps lorsque la déstructuration prédomine.

Ce résultat traduit le fait que plus le matériau est déstructuré, plus ses paramètres solides, i.e. son module élastique, sont faibles. Cependant, lorsque la valeur de contrainte augmente, la valeur du module élastique atteinte en fin d'essai augmente alors que le matériau est de plus en plus déstructuré, ce qui n'est pas physiquement logique. Ce résultat s'oppose de plus avec l'effet du temps de cisaillement sur les évolutions conjointes de la structure et du module élastique.

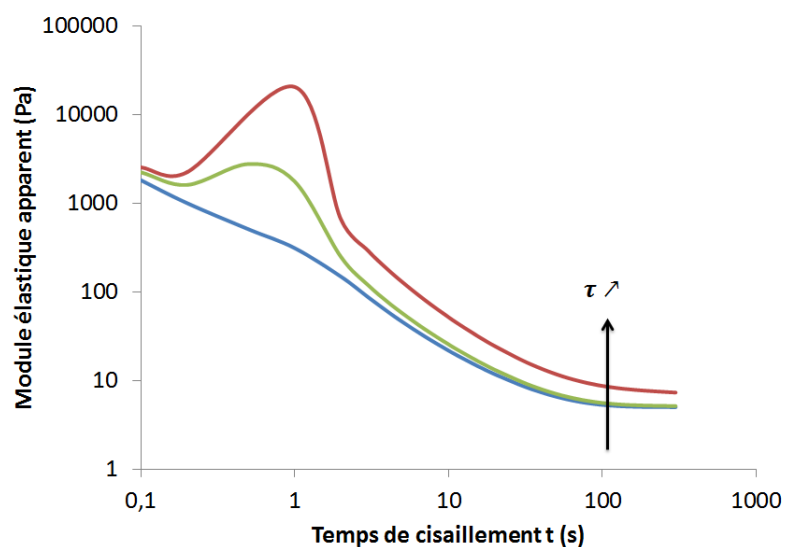


Figure III- 10 : Module élastique apparent décrit par le modèle de Baudez en régime solide sous différents niveaux de contrainte constante. Les paramètres utilisés pour obtenir ces résultats sont présentés dans le Tableau III- 1.

1.2.5 Régime liquide

On s'intéresse ici au régime liquide défini par Baudez [Baudez, 2008] tel que $m = 0$.

Les différentes valeurs utilisées pour chaque paramètre en fonction de la contrainte sont présentées dans le Tableau III- 2. Ces valeurs répondent aux critères imposées par l'auteur.

τ	μ	m	k	G	a
30	1	0	30	5	0.03
50	5	0	50	5	0.03
100	15	0	100	5	0.03

Tableau III- 2 : Valeur des paramètres choisis pour le modèle de Baudez en régime liquide

Le paramètre de structure décrit par le modèle traduit une déstructuration du matériau dans le temps jusqu'à atteindre un état totalement déstructuré. Plus la contrainte imposée est élevée, plus la déstructuration du matériau est lente, et plus l'état totalement déstructuré est atteint pour des temps longs (Figure III- 11).

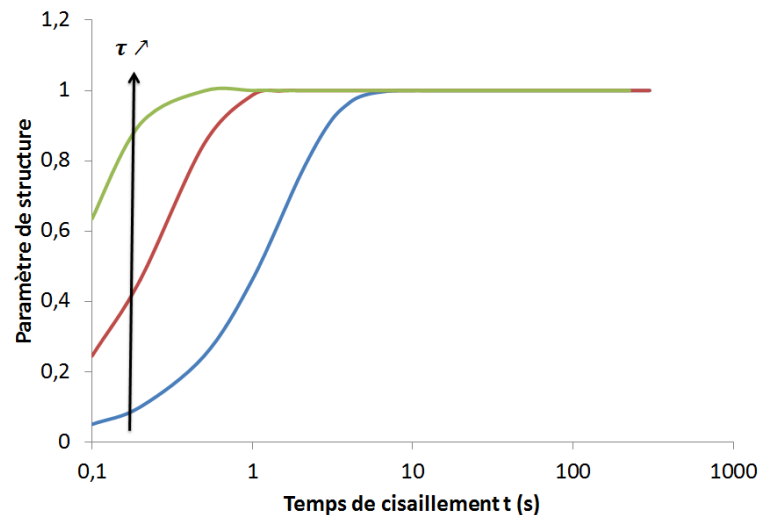


Figure III- 11 : Evolution du paramètre de structure dans le temps prédite par le modèle de Baudez lors d'un essai de fluage en régime liquide. Les paramètres utilisés pour obtenir ce résultat sont présentés dans le Tableau III- 2.

Ce modèle suppose donc que quelle que soit la contrainte imposée en régime liquide, le matériau atteint un état totalement déstructuré en régime permanent, ce qui est en opposition avec les observations de Masschaele [Masschaele, Fransaer, 2011] selon lesquelles l'état de structure en régime permanent sous gradient de cisaillement constant dépend du gradient de cisaillement appliqué.

Si l'on observe la déformation totale prédite par le modèle lors d'un essai de fluage en régime liquide (Figure III- 12), l'allongement du temps nécessaire pour atteindre un état totalement déstructuré se traduit par une augmentation du temps nécessaire pour atteindre un écoulement permanent.

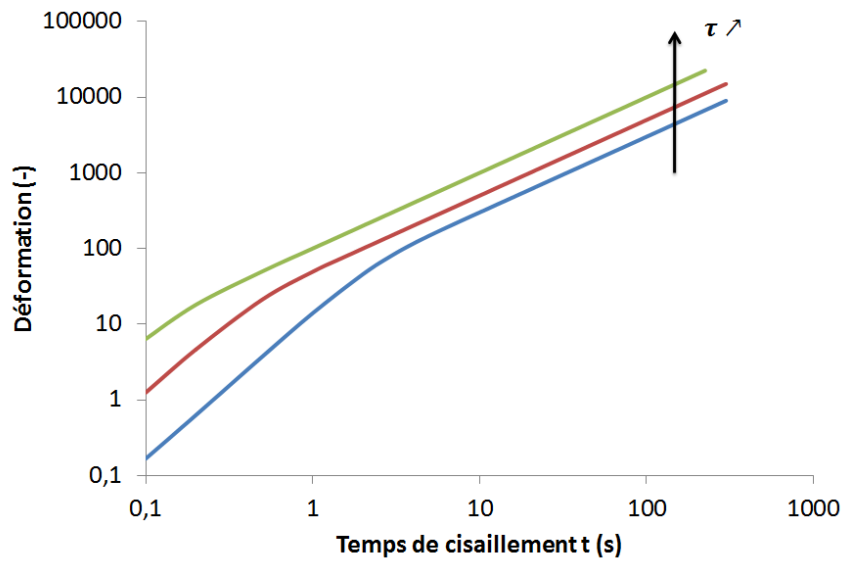


Figure III- 12 : Evolution de la déformation totale dans le temps prédite par le modèle de Baudet lors d'un essai de fluage en régime liquide. Les paramètres utilisés pour obtenir ce résultat sont présentés dans le Tableau III- 2.

Cela s'explique par le fait que la déformation élastique aux premiers instants est non nulle (Figure III- 13). Elle influence de ce fait le comportement macroscopique du matériau. Ce modèle permet donc de décrire l'existence d'une élasticité résiduelle en régime liquide aux temps courts, observée expérimentalement par des essais de reconstruction du profil des déformations sur des boues d'épuration (§II.2.3.2) et pour le gel de Carbopol (§II.3.2.2.3). Cependant, il considère une décroissance de la déformation solide dans le temps, ce qui ne semble pas physiquement avoir de sens.

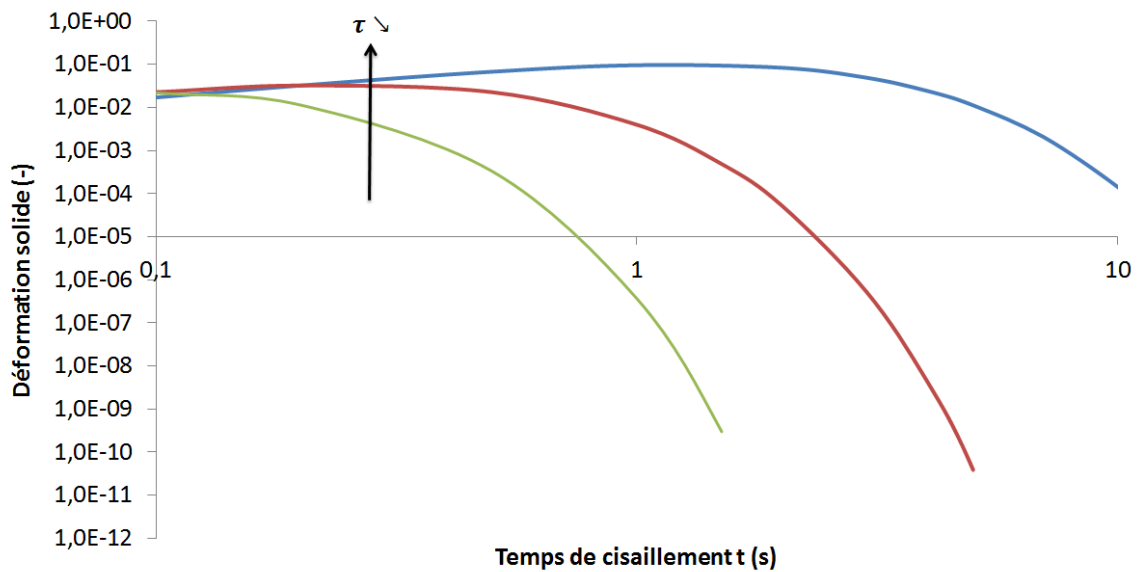


Figure III- 13 : Evolution de la déformation solide dans le temps prédite par le modèle de Baudez lors d'un essai de fluage en régime liquide. Les paramètres utilisés pour obtenir ce résultat sont présentés dans le Tableau III- 2.

Au regard de ce modèle, on peut donc dire qu'une variation du temps caractéristique du matériau, tel que décrit par l'Equation III. 12, peut s'expliquer par une variation du temps nécessaire à la structure du matériau pour évoluer, notamment avec l'intensité de la sollicitation appliquée. Plus la sollicitation imposée est élevée, plus la déstructuration devient importante devant la restructuration.

1.2.6 Conclusion sur le modèle de Baudez

Le modèle proposé par Baudez [Baudez, 2008] est à notre connaissance l'un des rares modèles de décomposition de la déformation existant pour décrire le comportement de matériaux thixotropes. Ce modèle est basé sur une pondération des contributions solide et liquide par un unique facteur de structure :

$$\gamma(\tau; t) = (1 - \lambda(\tau; t)) \cdot \gamma_{solide} + \lambda(\tau; t) \cdot \gamma_{liquide}$$

Equation III. 18

Ainsi, lorsque la restructuration du matériau prédomine, λ diminue jusqu'à tendre vers la valeur 0 correspondant à un état totalement restructuré. La contribution liquide s'annule alors. A l'inverse, lorsque la déstructuration est prédominante, λ augmente jusqu'à tendre vers la valeur 1 correspondant à un état totalement structuré. La contribution solide s'annule alors et seule la contribution liquide persiste.

Le paramètre de structure est défini par l'auteur tel qu'il soit toujours égal à 1 en régime permanent en régime liquide, et toujours nul sous le seuil. Ainsi, aux temps longs, le matériau ne peut que tendre vers son état le plus structuré ou bien son état le plus déstructuré, ce qui est contraire aux observations de Masschaele [Masschaele, Fransaer, 2011] pour une suspension modèle par exemple.

De plus, la pondération des contributions solide et liquide telle que proposée par l'Equation III. 18 suppose que lorsque la contribution liquide augmente, la contribution solide diminue et

inversement. Ainsi, définir un comportement liquide impose une diminution de la déformation solide jusqu'à tendre vers 0, ce qui n'est pas physiquement logique.

La définition d'un unique paramètre de structure pondérant les contributions solide et liquide semble donc inadéquate pour modéliser le comportement rhéologique d'un matériau thixotrope. Cependant, considérer la déformation totale comme étant la somme d'une contribution solide et d'une contribution liquide, toutes deux fonctions d'un paramètre de structure, pourrait être une voie pour améliorer la prise en compte de la thixotropie dans la modélisation du comportement rhéologique de ce type de matériaux.

1.3 Bilan sur la forme générale du modèle

Ce modèle présente l'avantage de permettre de prendre en compte une large gamme de comportements observés dans la littérature, depuis un simple modèle de Maxwell jusqu'à un matériau thixotrope. Le choix des formes des contributions solide et liquide détermine le type de comportement décrit, et est de ce fait primordial.

Le modèle permet de décrire la transition d'un comportement majoritairement solide à un comportement majoritairement liquide de manière progressive, lorsque la plage de contrainte et/ou de temps pour laquelle les effets solides et liquides cohabitent est longue, ce qui est mieux adapté que la définition d'une contrainte seuil pour décrire le comportement observé expérimentalement dans la littérature pour les matériaux que nous allons étudier.

Ce modèle permet de plus de tenir compte d'effets solides quelle que soit la contrainte appliquée, et donc y compris en écoulement, en fonction du choix de l'expression de $G(t, \tau)$. Cette existence d'une contribution solide aux temps courts, y compris au-delà du seuil, a été notamment mise en évidence pour les boues et pour le gel de Carbopol par les essais de reconstruction du profil des déformations. En effets, quelle que soit la contrainte appliquée, y compris au-dessus du seuil usuelle, une réponse viscoélastique a été observée aux premiers instants (§II.2.3.2 et §II.3.2.2.3).

Cette forme générale du modèle suppose une additivité des contributions liquide et solide de la déformation, déjà été utilisée précédemment dans la littérature ([Baudez, 2008],[de Souza Mendes, 2009],[Dimitriou, Ewoldt, 2013]).

On suppose également a priori que cette même forme de modèle conviendra pour décrire à la fois une boue d'épuration, le gel de Carbopol et la suspension de bentonite ce qui semble pertinent au regard des grandes similitudes de comportement mises en évidence dans la littérature.

Les différentes hypothèses concernant la forme générale du modèle seront validées expérimentalement dans le chapitre IV.

2 Détermination des évolutions de la contribution solide

2.1 Evolutions dans le temps de cisaillement

La littérature met en avant aux premiers instants, une réponse élastique aux faibles contraintes. Une déviation par rapport au comportement purement Hookéen est ensuite observée dans le temps. On cherche alors à décrire le comportement du matériau par le produit d'un terme purement élastique

et d'un terme décrivant l'évolution de la viscoélasticité en fonction du temps et de la sollicitation appliquée.

Le comportement solide du gel de Carbopol et des suspensions d'argile est généralement représenté par un modèle de Kelvin-Voigt :

$$\frac{\gamma}{\tau} = \frac{1}{G} \cdot (1 - e^{-\frac{G}{\eta}t})$$

Equation III. 19

Ce modèle se compose du produit d'un terme purement Hookéen et d'un terme traduisant une évolution temporelle. Il décrit une évolution de la déformation dans le temps, qui sature pour tendre vers une valeur constante aux temps longs lorsque la contrainte appliquée est constante. Or lorsqu'on observe les courbes de fluage obtenues pour une contrainte appliquée faible, i.e. en régime solide, pour le gel de Carbopol et la suspension de bentonite (Figure III- 14), on constate que la déformation obtenue expérimentalement ne tend pas vers une valeur constante dans la gamme de temps étudiée mais qu'elle augmente continûment.

La modélisation du comportement en fluage par le modèle de Kelvin-Voigt pour ces deux matériaux n'est donc pas adaptée pour décrire une évolution continue de la déformation dans le temps.

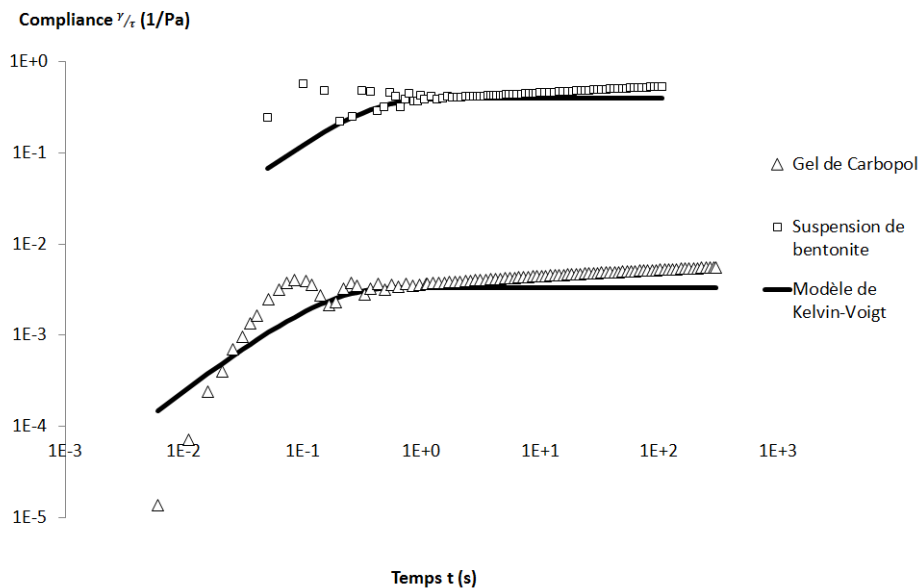


Figure III- 14 : Modélisation du comportement en fluage d'un gel de Carbopol et d'une suspension de bentonite pour une contrainte inférieure au seuil de contrainte usuel par un modèle de Kelvin-Voigt. Les paramètres utilisés pour la modélisation sont les suivants : $G_{carbopol} = 300Pa$; $G_{bentonite} = 2.5Pa$; $\eta_{carbopol} = 40Pa.s$; $\eta_{bentonite} = 0.7Pa.s$

De plus, cela mène à une discontinuité entre le régime solide, pour lequel la déformation sature jusqu'à atteindre une valeur constante aux temps longs, et le régime liquide, pour lequel la déformation évolue linéairement aux temps longs. Or la transition solide-liquide est généralement attribuée à une évolution de la microstructure dans le temps. Le phénomène à l'origine de la

transition solide-liquide est continu : pour une même contrainte, on observe une compétition entre la déstructuration progressive du matériau, due au cisaillement, et sa restructuration. Plus la contrainte appliquée est élevée, plus la déstructuration est rapide. En revanche, les résultats obtenus par Dullaert et Mewis [Dullaert and Mewis, 2006] laissent penser que la cinétique de restructuration est indépendante de la sollicitation (§II.6.2). Lorsque la restructuration est négligeable devant la déstructuration du matériau, le matériau se fluidifie. Ainsi, il apparaît illogique de décrire une discontinuité de comportement entre les contraintes faibles, pour lesquelles le comportement est majoritairement solide, et les contraintes élevées, pour lesquelles le comportement est majoritairement liquide, alors que les mécanismes à l'origine du comportement macroscopique évoluent de manière continue d'un état totalement restructuré à un état totalement déstructuré.

Dimitriou et al. [Dimitriou, Ewoldt, 2013] proposent quant à eux de décrire une viscosité apparente du matériau sous le seuil, définie comme le rapport de la contrainte appliquée par la dérivée instantanée de la courbe de déformation dans le temps, comme une loi de puissance du temps :

$$\eta = A.t^{0.9} \text{ soit } \frac{\gamma}{\tau} = A.t^{0.1} + B = \frac{1}{G} \cdot (A'.t^{0.1} + B')$$

Equation III. 20

Cette expression décrit alors une évolution continue de la déformation dans le temps, et non plus une saturation de la déformation aux temps longs et aux contraintes inférieures au seuil usuel. La déformation tend vers une valeur infinie aux temps longs, ce qui laisse penser à un comportement visqueux. Cependant, le gradient de vitesse correspondant reste décroissant et tend vers 0. Le critère choisi ici par les auteurs pour considérer que cette expression décrit un comportement solide est donc un ralentissement de la déformation pour tendre vers une vitesse de cisaillement nulle.

Plusieurs possibilités sont relatées dans la littérature pour modéliser le comportement solide du matériau. Le choix de l'expression de la contribution solide de la déformation reste donc à faire.

2.2 Prise en compte de l'effet du temps de repos

Coussot et al. [Coussot, Tabuteau, 2006] ont étudié l'impact du temps de repos sur la valeur du module élastique de trois fluides complexes: un gel de Carbopol, une suspension de bentonite et de la moutarde (§II.4.2.1).

Les résultats obtenus sont présentés par la Figure III- 15.

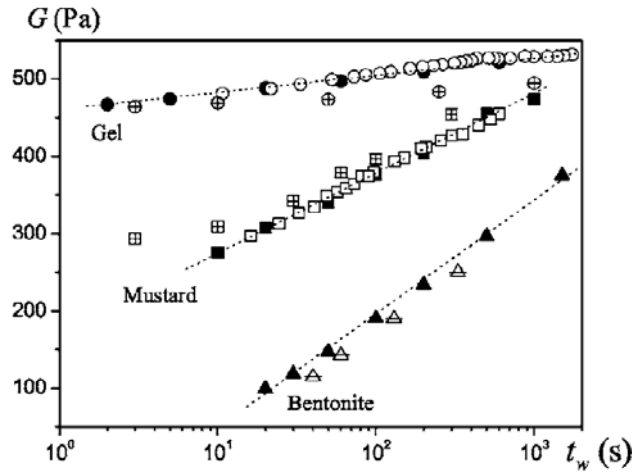


Figure III- 15 : Module élastique du gel (carrés), de la moutarde (cercles) et de la suspension de bentonite (triangles) après différents temps de repos t_w déduit de l'analyse d'essais de fluage (symboles pleins), d'essais dynamiques (symboles vides) et d'essais de relaxation de la contrainte (symboles barrés). Afin de permettre la représentation de toutes les données sur un même graphe, les données représentées pour la moutarde représentent le tiers de la valeur du module élastique [Coussot, Tabuteau, 2006].

Ces résultats permettent d'observer une évolution logarithmique du module élastique G avec le temps de repos t_w pouvant être modélisée par l'équation suivante :

$$G = E \cdot \ln\left(\frac{t_w}{t_0}\right)$$

Equation III. 21

Le sens physique du paramètre t_0 n'est à l'heure actuelle pas connu. De plus, on remarque que pour un temps inférieur à t_0 , la valeur de G est négative, ce qui n'a pas de sens. En effet, si l'on considère que l'élasticité est due à la présence d'un réseau de particules au sein du matériau, il semblerait logique d'observer un module élastique nul après un précisaillement intense ayant mené à une déstructuration totale du matériau.

On se propose alors de modifier l'équation précédente comme suit :

$$G = E' \cdot \ln\left(1 + \frac{t_w}{t_0}\right)$$

Equation III. 22

Afin de valider cette modification apportée au modèle de Coussot et al., des mesures du module élastique ont été réalisées sur une suspension de bentonite pour différents temps de repos. Pour cela, l'échantillon a été précisaillement à $800s^{-1}$ pendant 600s afin de casser la microstructure du matériau et s'affranchir ainsi de son histoire thermomécanique, puis laissé au repos ($\tau = 0Pa$) pendant un temps variable. Enfin, une déformation constante est imposée au matériau pendant 100s. Aux premiers instants de cette dernière étape, la déformation évolue vers sa valeur de consigne. La courbe d'évolution de la contrainte en fonction de la déformation obtenue pendant cette période transitoire est linéaire. La pente de cette courbe correspond au module élastique du matériau (Figure III- 16).

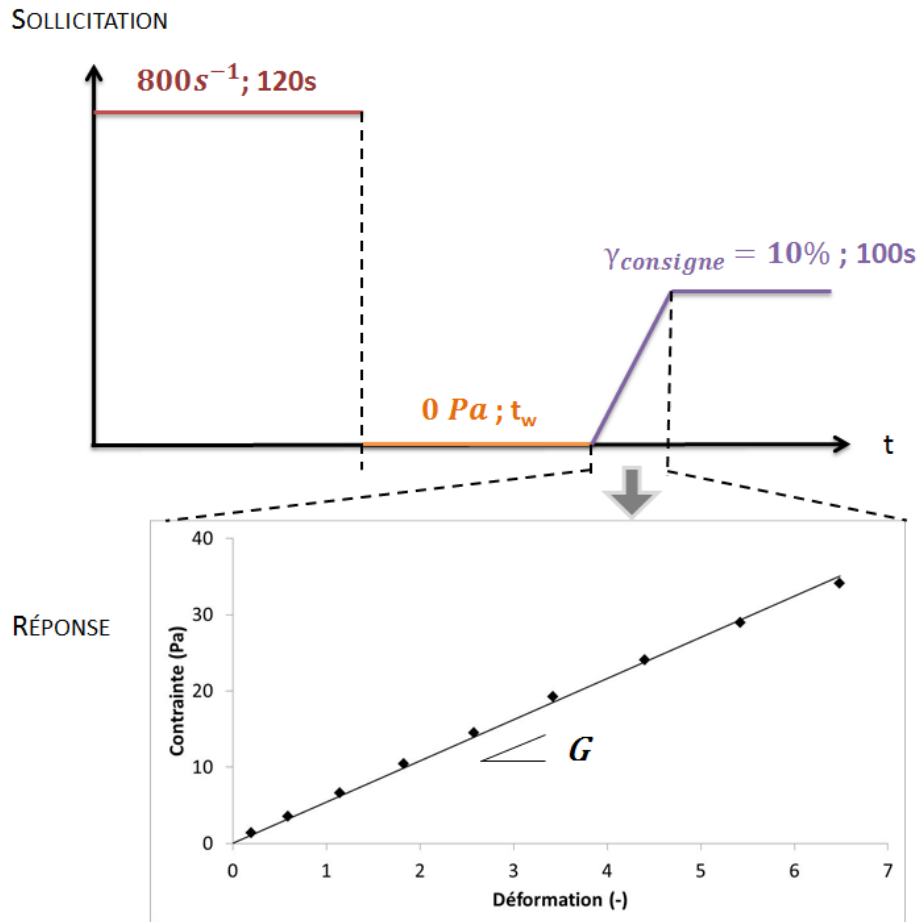


Figure III- 16 : Protocole utilisé pour la mesure de l'évolution du module élastique de la bentonite en fonction du temps de repos

Les résultats obtenus (Figure III- 17) confirment une évolution logarithmique du module élastique avec le temps de repos. La modification du modèle de Coussot présentée par l'Equation III. 22 permet une bonne modélisation des résultats obtenus.

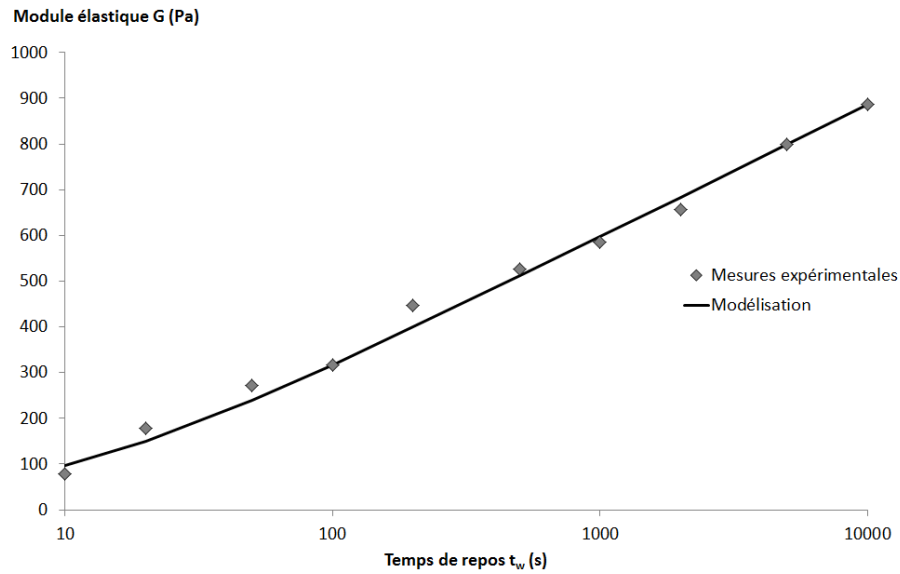


Figure III- 17 : Evolution du module élastique en fonction du temps de repos modélisée par l'Equation III. 22 avec $E' = 125.9 \text{ Pa}$ et $t_0 = 8.76 \text{ s}^{-1}$

Cette augmentation du module élastique avec le temps de repos sera donc à considérer lors de la modélisation du comportement solide du matériau. Elle est cohérente avec une restructuration du matériau.

2.3 Evolution du module élastique avec la contrainte

Les deux modèles actuels basés sur une décomposition de la déformation relevés dans la littérature ([Baudet, 2008], [de Souza Mendes, 2009]) supposent une déformation élastique décroissante dans avec la contrainte jusqu'à atteindre une déformation élastique nulle au-delà du seuil.

Cependant, il est physiquement pertinent de considérer que le module élastique apparent $G_{app} = \frac{\tau}{\gamma_{solide}}$ soit décroissant lorsque la contrainte augmente.

En effet, une augmentation du temps de repos, laissé au matériau pour se restructurer, se traduit par une augmentation des propriétés solides et en particulier du module élastique. De la même manière, il apparait logique qu'une déstructuration plus importante du matériau entraîne une diminution du module élastique.

Une augmentation de la contrainte entraînant une déstructuration plus importante du matériau, ce résultat va donc dans le sens d'une évolution décroissante du module élastique avec la contrainte appliquée.

Le module élastique du matériau est mesuré en suivant le protocole présenté par le Tableau III- 3. L'étape de repos du protocole présenté est remplacée par l'application d'une contrainte constante pendant 100s. Deux niveaux de contrainte ont été testés : 1Pa et 20Pa. Les résultats expérimentaux montrent une diminution du module élastique du matériau avec la contrainte appliquée (Tableau III- 3), et confirment donc la diminution du module élastique avec la contrainte.

Contrainte (Pa)	Module élastique (Pa)
1	978
20	877

Tableau III- 3 : Mesure du module élastique du matériau après application de différentes contraintes constantes pendant 100s : 1Pa et 20 Pa

3 Détermination des évolutions de la contribution liquide

La littérature décrit le comportement du Carbopol comme des suspensions de bentonite, en régime liquide, par le modèle de Herschel-Bulkley ([Coussot and Piau, 1994],[Piau, 2007],[Dimitriou, Ewoldt, 2013]).

Il a également été démontré que le modèle de Bingham et le modèle de Herschel-Bulkley pouvaient être considérés comme étant des formes simplifiées d'un même modèle ([Baudez, 2008],[Farno, Baudez, et al., 2015]) pouvant être présenté comme la somme d'une contribution solide et d'une contribution liquide correspondant au produit d'un terme liquide ($\eta_{\infty} \cdot \dot{\gamma}$) et d'un terme traduisant l'écart à ce terme purement visqueux et pouvant être relié à l'évolution de la structure avec le gradient de cisaillement (§II.5.3).

Ce modèle unifié, décrit par $\tau = \tau_c + K \cdot \dot{\gamma}^n + \eta_{\infty} \cdot \dot{\gamma}$, décrit le comportement de ces deux matériaux en régime permanent. Le modèle transitoire que nous proposons devra donc, aux temps longs, tendre vers le comportement prédit par le modèle unifié.

La définition des évolutions temporelles des paramètres liquides des matériaux considérés est nécessaire à la construction de notre modèle. Cependant, peu d'informations sont disponibles sur la cinétique d'évolution de la viscosité du matériau vers le régime permanent.

Ces évolutions peuvent, tout comme l'écart au comportement purement visqueux en régime permanent, être attribuées à des évolutions microstructurales. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée concernant les évolutions de la microstructure de suspensions ou de gels sous cisaillement en régime transitoire. Aucune information concernant les évolutions temporelles des paramètres liquides du matériau ne pourront donc être obtenues par cette voie.

Afin de construire la contribution liquide du modèle, il est donc nécessaire d'obtenir des informations sur le régime transitoire lorsque le matériau est en écoulement.

Wyss et al. [Wyss, Miyazaki, et al., 2007] ont proposé une méthode, présentée au paragraphe II.6.4 pour suivre les évolutions de G' et G'' lors d'un balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constant. Lorsque l'amplitude du gradient de cisaillement est non négligeable, on peut considérer que les caractéristiques solides du matériau sont négligeables aux temps longs devant ses caractéristiques liquides. Les résultats obtenus par cette méthode permettent donc, en considérant la fréquence comme l'inverse d'un temps, d'obtenir des informations concernant le comportement rhéologique liquide du matériau étudié en régime transitoire au travers du module élastique G' et du module visqueux G'' . Une courbe maitresse est alors obtenue pour toutes les valeurs d'amplitude de gradient de cisaillement.

Lorsque le module visqueux est supérieur au module élastique, on considère alors que la contribution solide de notre modèle est négligeable. Dans cette gamme de fréquence, les courbes

obtenues par Wyss et al. (Figure III- 18) pour une suspension de particules d'hydrogel proche du Carbopol montrent une évolution de G' et G'' en loi de puissance de la fréquence ω , soit :

$$G' = \frac{C(\dot{\gamma})}{t^n} \quad \text{and} \quad G'' = \frac{D(\dot{\gamma})}{t^m}$$

Equation III. 23

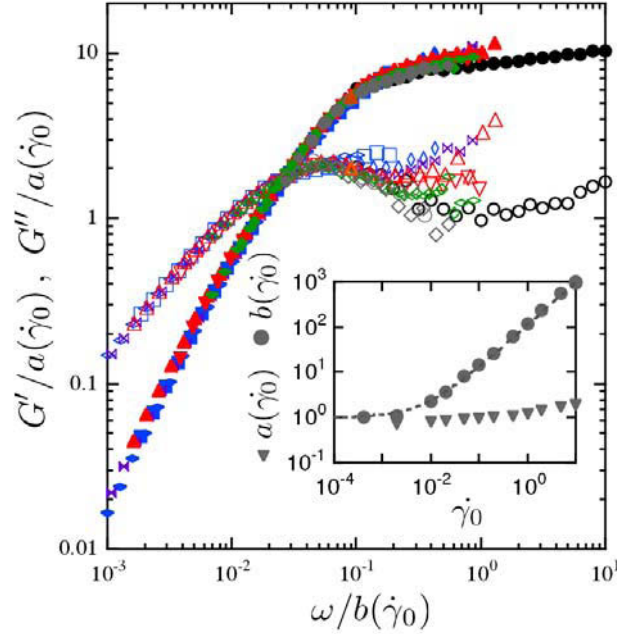


Figure III- 18 : Evolution des modules élastique G' et visqueux G'' lors d'un balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constant [Wyss, Miyazaki, 2007].

Cette évolution des paramètres élastiques et visqueux avec la fréquence ont été mis en évidence dans la théorie SGR (Soft Glassy Materials) [Sollich, Lequeux, et al., 1997]. Cette théorie, modélisant le comportement de matériaux vitreux mous tels que les émulsions, les pâtes, les mousses et les gels colloïdaux par exemple, donne trois types de réponse en fonction d'un paramètre x défini comme un « noise temperature » :

$$\begin{aligned} 1 < x < 2 : & \begin{cases} G' \propto \omega^{x-1} \\ G'' \propto \omega^{x-1} \end{cases} \\ 2 < x < 3 : & \begin{cases} G' \propto \omega^{x-1} \\ G'' \propto \omega \end{cases} \\ 3 < x : & \begin{cases} G' \propto \omega^2 \\ G'' \propto \omega \end{cases} \end{aligned}$$

Equation III. 24

Dans le premier cas, lorsque $1 < x < 2$, G' et G'' sont proportionnels, et ne se croisent donc jamais (Figure III- 19). Un même indice de puissance pour G' et G'' entrainerait donc une absence de transition solide-liquide. Nous nous limiterons au cas où $x > 2$. Celui-ci peut être résumé par l'équation suivante :

$$\begin{cases} G' = D \cdot \omega^m = \frac{D}{t^m} \\ G'' = C \cdot \omega = \frac{C}{t} \end{cases} \text{ avec } 1 < m \leq 2$$

Equation III. 25

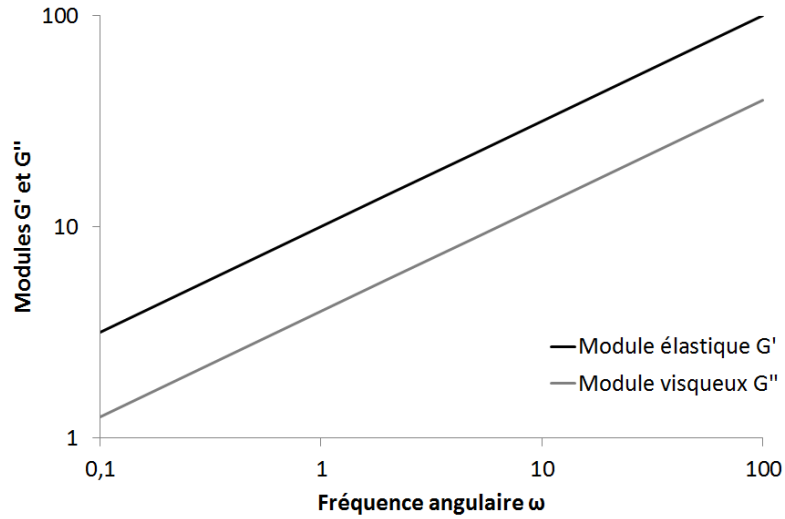


Figure III- 19 : Evolution des modules élastiques G' et visqueux G'' en fonction de la fréquence correspondant aux prédictions de la théorie SGR pour $1 < m < 2$.

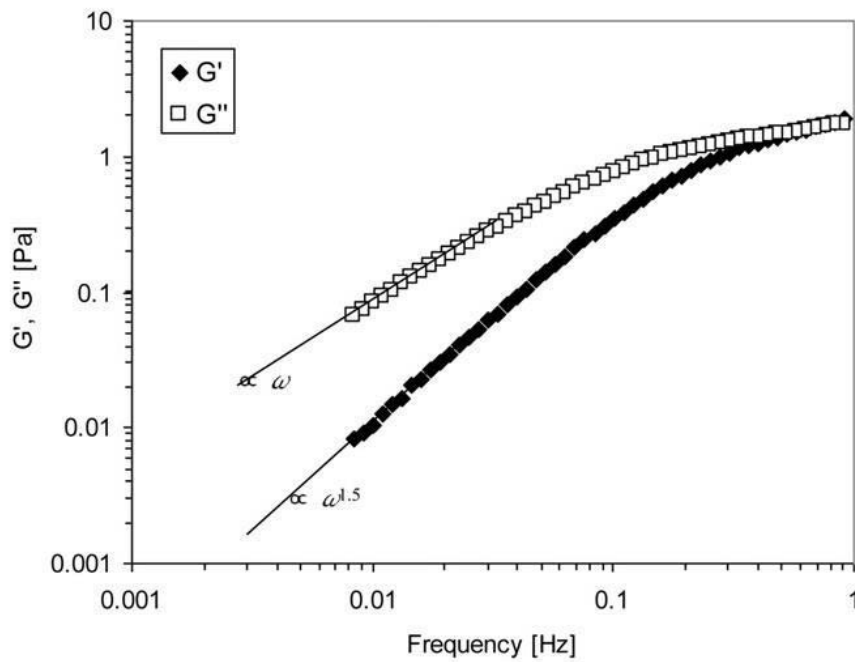


Figure III- 20 : Evolution des modules élastiques et visqueux sous balayage en fréquence à amplitude de déformation constante (supérieure à 10%) pour une boue digérée, à 40°C [Baudez, Gupta, et al., 2013].

Le module de la viscosité complexe $|\eta^*|$ peut alors être calculé à partir de l'Equation III. 25 :

$$|\eta^*| = |G^*|.t = \sqrt{G''^2 + G'^2}.t = \sqrt{C^2 + \frac{D^2}{t^{2m-2}}}$$

Equation III. 26

On considèrera dans un premier temps cette expression comme descripteur de la viscosité du matériau. Cela suppose une concordance entre les cinétiques d'évolution de la viscosité complexe et de la viscosité apparente du matériau, qui devra être vérifiée. Peu d'informations étant disponibles concernant la cinétique d'évolution de la viscosité apparente de nos matériaux sous cisaillement, cette hypothèse pourra être vérifiée par comparaison des valeurs de viscosité prédite et mesurée en régime permanent.

On obtient alors pour expression de la contribution liquide, l'expression suivante :

$$\gamma_{liquid}(\dot{\gamma}; t) = \frac{\tau}{\sqrt{C(\tau)^2 + \frac{D(\tau)^2}{t^{2m-2}}}} \times t$$

Equation III. 27

Les paramètres C , D et m seront déterminés expérimentalement pour chacun de nos matériaux par modélisation des courbes de balayage en fréquence sous amplitude de gradient de cisaillement constante pour différentes valeurs de vitesse de cisaillement.

Quelles que soient les valeurs de C , D et m , aux temps longs, pour une valeur de contrainte imposée, la viscosité prédite par le modèle tend vers une valeur constante correspondant à $C(\tau)$. Ainsi, ce paramètre devra être cohérent avec la valeur de la viscosité apparente du matériau en régime permanent, obtenue par analyse de courbes de fluage ou de la courbe d'écoulement du matériau.

4 Analyse des prédictions faites par ce modèle

Le modèle que nous proposons se présente donc sous la forme d'une somme d'une déformation solide et d'une déformation liquide qui varient avec le temps et la contrainte imposée :

$$\gamma(\tau; t) = \frac{\tau}{G(\tau; t; t_w)} + \frac{\tau}{\sqrt{C(\tau)^2 + \frac{D(\tau)^2}{t^{2m-2}}}} \times t$$

Equation III. 28

L'analyse de la littérature n'a pas permis, à l'heure actuelle, de définir la forme de la contribution solide. Cependant, au vue de l'origine microstructurale des évolutions des paramètres rhéologiques du matériau, une augmentation de la contrainte entraîne une plus grande déstructuration du matériau. On définira donc le module élastique G comme étant une fonction décroissante de la contrainte. De la même manière, en considérant que l'évolution de la structure dans le temps résulte d'une compétition entre la déstructuration et la restructuration du matériau, il apparait logique de définir le module élastique comme étant une fonction décroissante du temps de cisaillement dès lors que la contrainte est suffisante pour observer une prédominance de la déstructuration.

Le modèle de Kelvin-Voigt étant le plus utilisé pour décrire le comportement rhéologique de nos matériaux sous le seuil usuel ([Benmouffok-Benbelkacem, Caton, 2010],[Coussot, Tabuteau, 2006]), et celui-ci étant cohérent avec une diminution du module élastique apparent du matériau dans le temps, considérons dans un premier temps, pour plus de simplicité, ce modèle comme décrivant les évolutions temporelles de la contribution solide de notre modèle pour cette analyse. De même, on ne considèrera pas dans un premier temps l'impact du temps de repos sur le module élastique.

On considère ainsi le modèle décrit par l'Equation III. 29 :

$$\gamma(\tau; t) = \frac{\tau}{G(\tau)} \cdot (1 - \exp(-A(\tau) \cdot t)) + \frac{\tau}{\sqrt{C(\tau)^2 + \frac{D(\tau)^2}{t^{2m-2}}}} \times t$$

Equation III. 29

Avec $A(\tau)$ correspondant à l'inverse du temps de relaxation de Kelvin-Voigt. Plus il est élevé, plus la déformation solide atteint rapidement sa valeur plateau.

Comme nous l'avons présenté précédemment (§III.3), $C(\tau)$ décrit l'évolution de la viscosité apparente du matériau en régime permanent. Les matériaux étudiés étant des matériaux rhéo-fluidifiants, il s'agit donc d'une fonction décroissante de la contrainte, mais dont les valeurs sont supérieures à la viscosité de l'eau. Les valeurs de m sont comprises entre 1 (exclu) et 2 (§III.3).

Dans ce paragraphe, on étudiera l'effet d'une variation des différents paramètres du modèle sur la prédiction d'un essai de fluage, i.e. sous contrainte constante, pendant 300s.

4.1 Cas d'une contrainte faible : réponse du modèle en régime solide

On s'intéresse dans un premier temps à la manière de décrire un comportement solide du matériau. Le modèle suppose l'existence d'une contribution liquide, y compris sous le seuil. Afin d'observer un comportement solide du matériau, cette contribution liquide doit être négligeable devant le comportement solide du matériau.

Considérons l'évolution de la contribution solide avec le paramètre $A(\tau)$ (Figure III- 21), qui correspond à un temps de relaxation du matériau.

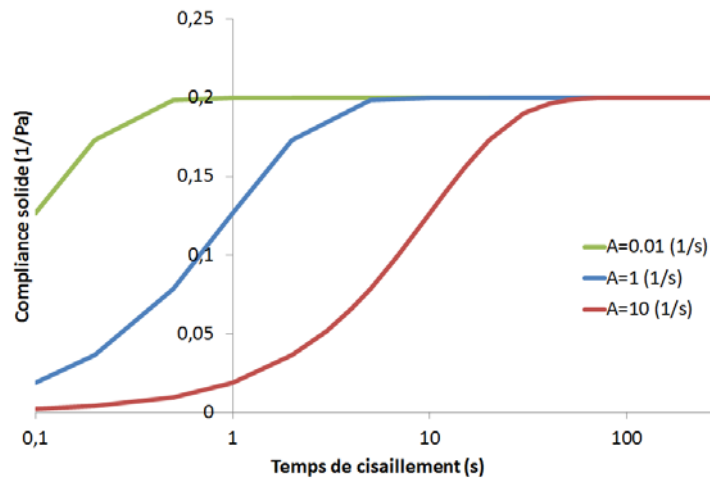


Figure III- 21 : Influence du paramètre A sur l'évolution de la complaisance solide avec le temps de cisaillement sous contrainte constante inférieure au seuil. Ce résultat est obtenu pour $G=5\text{Pa}$.

Une augmentation du paramètre $A(\tau)$ entraîne une évolution plus rapide de la complaisance solide vers sa valeur plateau. Ainsi, l'ajustement de ce paramètre permet de décrire des matériaux dont la vitesse d'évolution du module élastique est différente.

Une modification du module élastique du matériau influe quant à elle sur la valeur du plateau de complaisance imposée (Figure III- 22). Ainsi, plus le module élastique est élevé, plus la complaisance solide tend vers une valeur plateau faible.

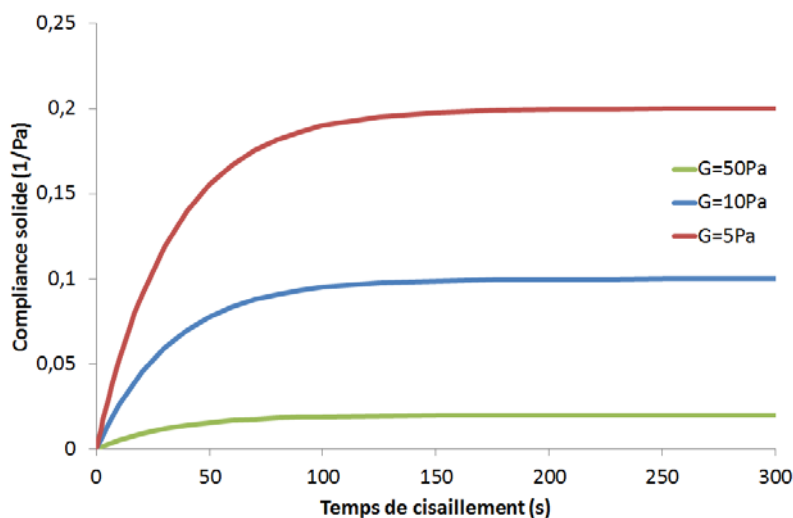


Figure III- 22 : Influence du paramètre G sur l'évolution de la complaisance solide avec le temps de cisaillement sous contrainte constante inférieure au seuil. Ce résultat est obtenu pour $A=0.03\text{s}^{-1}$.

Considérons maintenant la contribution totale en régime solide. Dans ce régime, on suppose que la valeur de $C(\tau)$ est élevée, afin que la contribution liquide soit négligeable devant la contribution solide. Pour cet exemple, on a choisi $C(\tau)$ tel que pour tout le temps du cisaillement, le rapport de la contribution solide sur la contribution liquide soit supérieur à 10. L'évolution des contributions solide et liquide dans le temps sont présentées par la Figure III- 23.

Sous le seuil, le modèle prédit une augmentation de la contribution solide et de la contribution liquide pendant le cisaillement. La contribution solide étant très supérieure à la contribution liquide, le modèle prédit un comportement solide. Cependant, la complaisance liquide augmentant plus vite que la contribution solide, on peut imaginer un temps très long pour lequel la complaisance liquide deviendrait supérieure à la complaisance solide. Un écoulement pourrait alors être prédit par le modèle, même pour une contrainte très inférieure au seuil, ce qui est conforme aux résultats de Uhlherr et al. [Uhlherr, Guo, 2005] qui proposent qu'une augmentation du temps de cisaillement pourrait mener à l'observation d'une transition solide-liquide pour des contraintes très inférieures au seuil usuel. Dans notre exemple, le temps caractéristique est égal à 2750s. Ainsi, si le cisaillement était maintenu pendant un temps d'essai 10 fois supérieur à celui actuellement imposé, un écoulement du matériau pourrait être atteint, alors qu'il n'est pas perçu pour un temps de cisaillement de 300s.

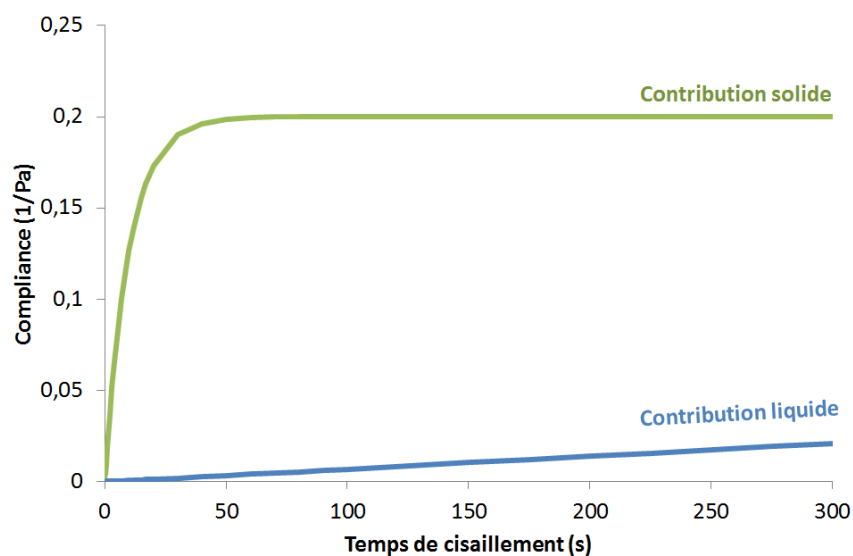


Figure III- 23 : Evolution de la contribution solide et de la contribution liquide pendant le cisaillement sous contrainte constante faible ($\tau \ll \tau_c$). Ces résultats sont obtenus pour les paramètres suivants : $G=5\text{Pa}$; $A=0.03\text{s}^{-1}$; $C=13000\text{Pa.s}$; $D=2\text{Pa.s}$; $m = 1.25$

La complaisance totale prédite alors par ce modèle est présentée par la Figure III- 24. On observe une augmentation continue de la complaisance, et donc de la déformation, avec le temps de cisaillement. Ce résultat, conforme aux résultats expérimentaux obtenus pour le gel ou la suspension de bentonite par exemple (Figure III- 14), met en lumière le fait que l'existence d'une contribution liquide, même faible, sous le seuil, permet d'expliquer l'évolution continue de la déformation sous le seuil, observée également par Dimitriou et al. [Dimitriou, Ewoldt, 2013]. Une loi de puissance du temps comme celle donnée par l'Equation III. 20 permet de décrire correctement ce comportement aux temps longs. Le modèle proposé par Dimitriou et al. pourrait donc décrire le comportement global du matériau sous le seuil, correspondant à la somme d'une contribution solide tendant vers un plateau de déformation et d'une contribution visqueuse faible.

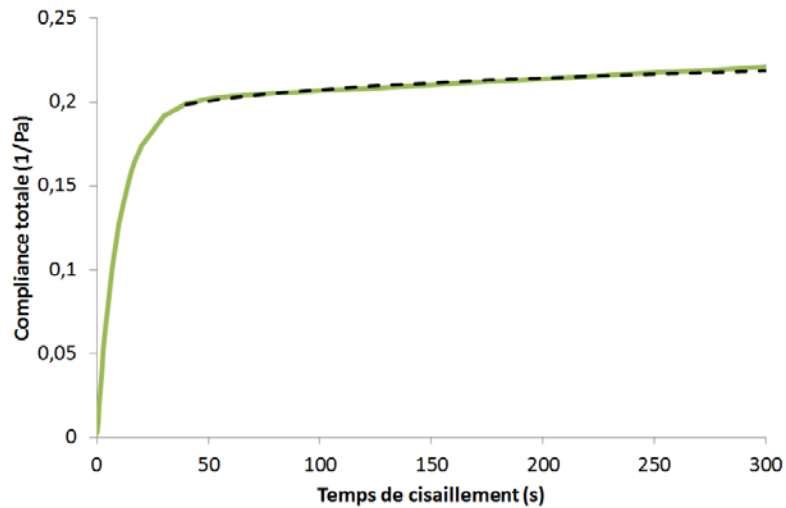


Figure III- 24 : Compliance totale prédite par le modèle sous une contrainte très inférieure au seuil, pour les mêmes paramètres que ceux de la Figure III- 23. La courbe en pointillé donne la prédiction d'un modèle en loi de puissance comme celui de Dimitriou présenté dans l'Equation III. 20, avec $A=0.071$ et $B=0.069$.

4.2 Cas d'une contrainte élevée : réponse du modèle en régime liquide

4.2.1 Influence des paramètres liquides du modèle sur la prédiction du comportement du matériau

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les paramètres $C(\tau)$, $D(\tau)$ et $m(\tau)$ seront déterminés expérimentalement en modélisant par une loi de puissance les évolutions du module élastique G' et du module visqueux G'' lors d'essais de balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constant.

Le paramètre $C(\tau)$ correspond à la viscosité en régime permanent prédite par le modèle, et devra être cohérent avec la viscosité apparente de nos matériaux mesurée expérimentalement en régime permanent. Ce paramètre est donc une fonction décroissante de la contrainte appliquée. Aux contraintes élevées, la valeur de la viscosité ne doit pas être inférieure à la viscosité de l'eau. En effet, il n'est pas physiquement possible d'observer, pour nos matériaux constitués de particules dans l'eau, une viscosité inférieure à celle de l'eau.

Considérons l'évolution de la compliance totale avec les paramètres C , D et m du modèle (Figure III- 25).

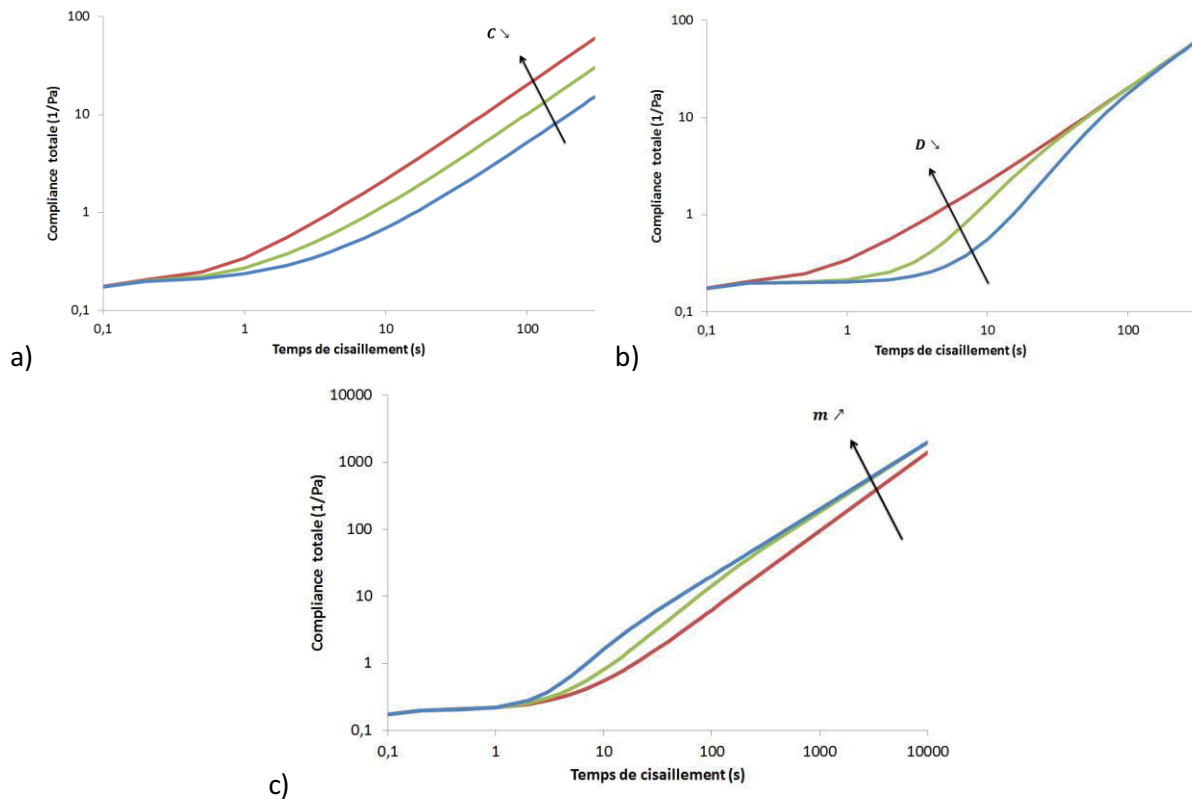


Figure III- 25 : Influence des paramètres a) C et b) D et c) m sur l'évolution de la complaisance totale dans le temps en réponse à un essai de fluage.

Une diminution du paramètre $C(\tau)$ se traduit logiquement par une augmentation de la complaisance totale plus rapide : le matériau présente une viscosité plus élevée. Ce paramètre influence la réponse du matériau en régime permanent.

Au contraire, une diminution du paramètre $D(\tau)$ ou une augmentation du paramètre m entraîne une diminution du temps nécessaire pour atteindre le régime permanent. Le terme $\frac{D(\tau)^2}{t^{2m-2}}$ caractérise donc le régime transitoire en régime liquide. De plus, une variation de D ou m pendant le cisaillement peut être représentatif d'un comportement thixotrope.

4.2.2 Effet du temps de repos

Il a été montré pour les matériaux thixotropes une influence du temps de repos sur le module élastique apparent du matériau. Cette évolution du module élastique s'explique par une restructuration du matériau pendant le temps de repos.

Les évolutions de la microstructure étant responsables également de variations de la viscosité en régime transitoire, comme cela a été proposé par Quemada [Quemada, 1998] et présenté dans le paragraphe (§II. 5.2.2.1), une restructuration du matériau pendant le temps de repos doit également être tenue en compte dans la contribution visqueuse.

Cette évolution de la viscosité avec le temps de repos pourra être prise en compte soit dans le terme $\frac{D(\tau)^2}{t^{2m-2}}$ puisque celui-ci caractérise les évolutions de la viscosité en régime transitoire, en considérant que les paramètres D et m varient avec le temps de repos, soit en considérant un terme supplémentaire dans l'expression de la contribution liquide.

Dans le chapitre IV, nous étudierons l'impact du temps de repos sur les valeurs de C et D déterminées par analyse de l'évolution de G' et G'' pendant un balayage en fréquence à gradient de cisaillement constant afin de choisir l'une ou l'autre des hypothèses.

4.2.3 Restructuration sous cisaillement

Pour les matériaux que nous nous proposons d'étudier, il a également été mis en évidence dans la littérature une évolution de la contrainte seuil avec le temps de cisaillement. Plus le temps de cisaillement est élevé, plus la contrainte seuil mesurée augmente.

Ainsi, lorsque les courbes d'écoulement mesurées se superposent, au-delà d'un gradient de cisaillement critique, un écoulement permanent est observé, tandis qu'il n'est pas possible d'atteindre un écoulement permanent pour les gradients de cisaillement inférieurs à cette valeur critique.

Sous le gradient de cisaillement critique observé, l'augmentation de la contrainte seuil avec le temps de cisaillement se traduit par une diminution du gradient de cisaillement sous contrainte constante (Figure III- 26). Cette diminution du gradient de cisaillement sous contrainte constante entraîne une augmentation de la viscosité du matériau, qui peut être interprété du point de vue de la microstructure par une restructuration du matériau sous cisaillement.

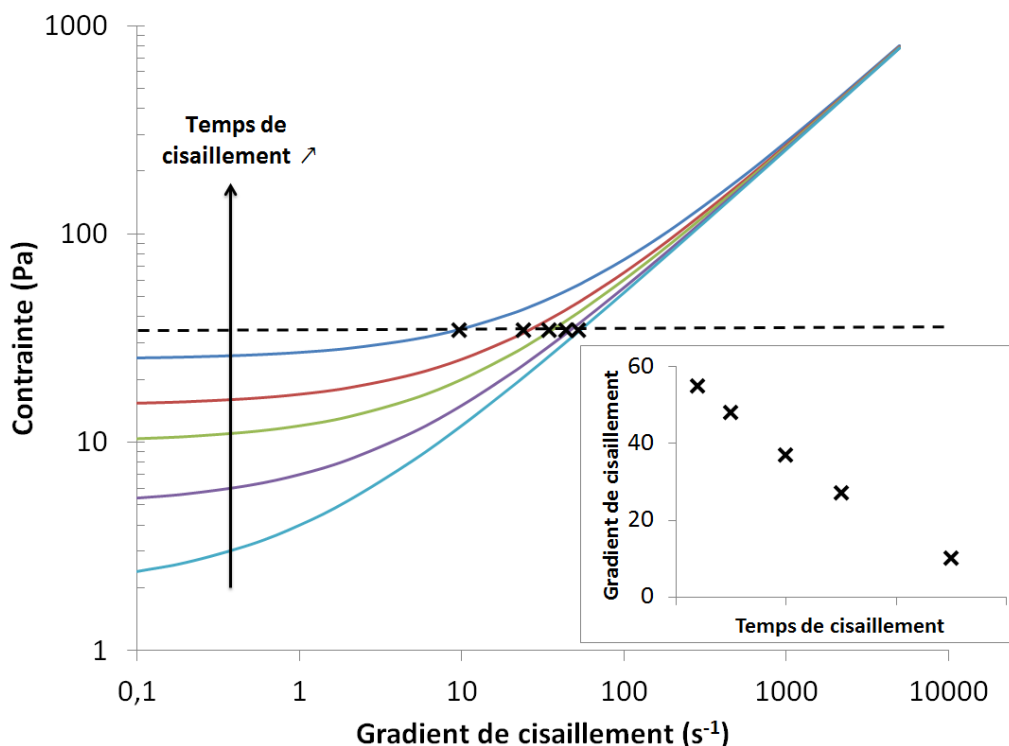


Figure III- 26 : L'augmentation du seuil de contrainte usuel avec le temps de cisaillement se traduit par une diminution du gradient de cisaillement dans le temps pour une même valeur de contrainte.

Une augmentation du gradient de cisaillement avec le temps de cisaillement revient à observer une diminution de la pente de la courbe de déformation dans le temps. On observe donc un écart par rapport à la courbe correspondant à l'écoulement permanent, i.e. avec $\dot{\gamma} = Cste$ (Figure III- 27).

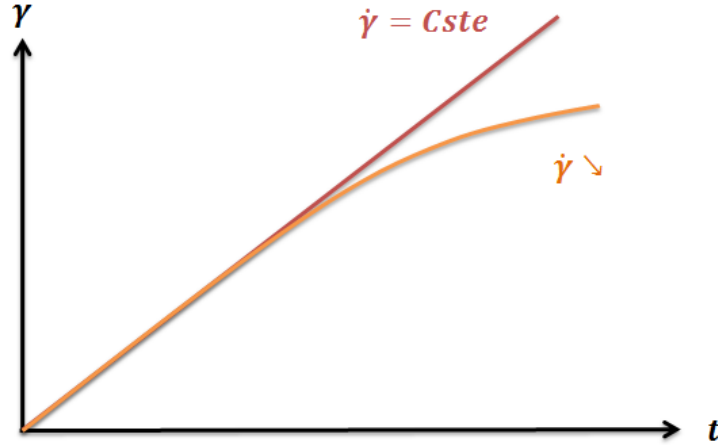


Figure III- 27 : Evolution de la déformation avec le temps de cisaillement lorsque le gradient de cisaillement diminue en raison d'une restructuration sous cisaillement

La prise en compte de ce phénomène de restructuration sous cisaillement dans notre modèle, présenté par l'Equation III. 28, revient à considérer :

- Soit $\frac{\tau}{G(\tau; t; t_w)}$ diminue avec le temps de cisaillement, ce qui correspond à considérer que le module élastique du matériau augmente avec le temps de cisaillement. Cette hypothèse est cohérente avec une restructuration, puisqu'il a été mis en évidence une augmentation du module élastique lorsque le matériau se restructure au repos
- Soit que $\frac{\tau}{\sqrt{C(\tau)^2 + \frac{D(\tau)^2}{t^{2m-2}}}}$ diminue, ce qui revient à considérer que le terme $\frac{D(\tau)^2}{t^{2m-2}}$ diminue, puisque $C(\tau)$ est indépendant du temps et traduit uniquement des variations du régime permanent du matériau. $D(\tau)$ étant indépendant du temps, cette affirmation est toujours vraie.
- Soit $\frac{\tau}{G(\tau; t; t_w)}$ et $\frac{\tau}{\sqrt{C(\tau)^2 + \frac{D(\tau)^2}{t^{2m-2}}}}$ diminuent conjointement.

$$\gamma(\tau; t) = \frac{\tau}{G(\tau; t; t_w)} + \frac{\tau}{\sqrt{C(\tau)^2 + \frac{D(\tau)^2}{t^{2m-2}}}} \times t$$

Rappel de l'Equation III. 28

4.3 Cas d'une contrainte intermédiaire : prédiction de la transition solide-liquide

Plaçons-nous dans le cas intermédiaire pour lequel la contrainte imposée est proche de la contrainte seuil du matériau. La complaisance solide est alors supérieure à la complaisance liquide aux premiers instants. La complaisance prédite par le modèle aux temps courts est donc de type solide. Cependant, la contribution liquide augmentant plus rapidement dans le temps que la contribution solide, on observe une transition entre les deux états. Celle-ci se traduit par un croisement des contributions solides et liquides, et mène à l'observation d'un point d'inflexion dans la courbe de complaisance totale en fonction du temps. Ce comportement, observé expérimentalement pour nos

matériaux ([Uhlherr, Guo, 2005],[Markis, Hii, et al., 2013]), est très bien pris en compte par le modèle proposé (Figure III- 28).

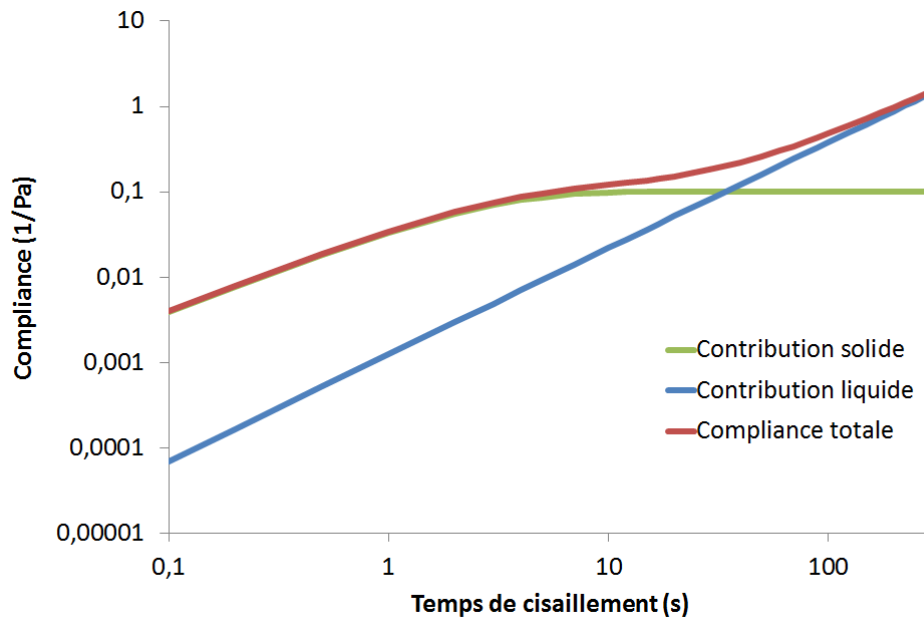


Figure III- 28 : Prédiction par notre modèle de la transition solide-liquide pendant un cisaillement à contrainte constante. Ce résultat est obtenu pour les paramètres suivants : $G=10\text{Pa}$; $A=0.4\text{s}^{-1}$; $C=80\text{Pa.s}$; $D=100\text{Pa.s}$; $m = 1.25$

Ainsi, le modèle permet de décrire une transition solide-liquide sans imposer de critère de seuil. La transition est ici basée sur une compétition entre les contributions solide et liquide. Ainsi, aux temps courts, la contribution solide est prépondérante, et le matériau se comporte comme un solide. Cependant, lorsque le temps de cisaillement augmente, la contribution liquide augmentant plus rapidement que la contribution solide, elle devient progressivement prédominante, et on observe un changement de comportement du matériau.

Considérons maintenant une augmentation de la contrainte qui implique une déstructuration plus importante du matériau. Celle-ci se traduit par une diminution du module élastique, ainsi que des paramètres $C(\tau)$ et $D(\tau)$. De plus, on peut supposer qu'une augmentation de la contrainte entraîne une déstructuration plus rapide du matériau, et donc que le paramètre $A(\tau)$ est de plus en plus faible.

Les différents paramètres utilisés pour la prédiction d'une augmentation de la contrainte, supérieure à la contrainte seuil usuelle mais proche de celle-ci, sont présentés dans le Tableau III- 4.

$G(\text{Pa})$	$A(\text{s}^{-1})$	$C(\text{Pa.s})$	$D^2(\text{Pa.s})$	$m(-)$
10	0.4	80	100	1.25
8	0.35	30	60	1.25
6	0.3	10	40	1.25

Tableau III- 4 : Paramètres utilisés pour prédire le comportement rhéologique du matériau par notre modèle lors de l'application de 3 contraintes différentes supérieures au seuil de contrainte usuel mais proches de celui-ci.

La complaisance totale associée à ces paramètres est présentée dans la Figure III- 29. Plus la contrainte est élevée, plus la transition solide-liquide apparaît pour un temps court, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux obtenus pour nos matériaux [Uhlherr, Guo, 2005].

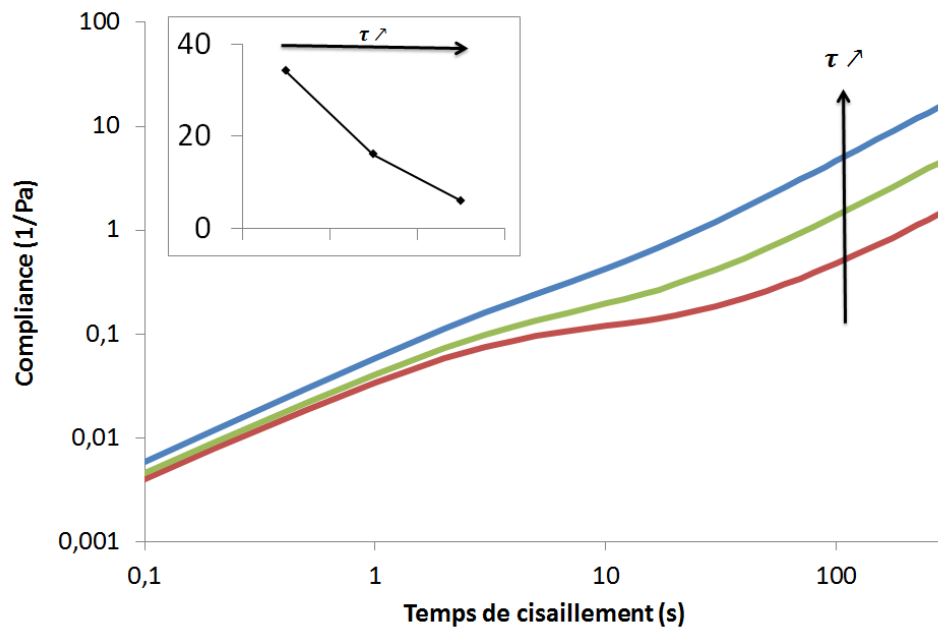


Figure III- 29 : Prédiction par notre modèle de la transition solide-liquide, pour trois contraintes proches du seuil. L'insert présente le temps auquel est observé le croisement entre les complaisances solide et liquide pour ces 3 cas. Les paramètres utilisés pour le modèle sont présentés dans la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

5 Bilan

Le modèle présenté dans ce chapitre a été construit à partir de résultats présents dans la littérature. Il est basé sur la décomposition de la déformation en la somme d'une contribution solide et d'une contribution liquide, de type Maxwell, dont les paramètres varient avec la contrainte et le temps de cisaillement. Nous avons montré que cette forme de modèle permettait la prise en compte d'une large gamme de comportements, et était adaptée pour décrire une transition progressive du régime liquide vers le régime solide.

La forme de la contribution liquide a été déterminée à partir de résultats expérimentaux de la littérature, basés sur des essais dynamiques de type balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constant. Lorsque le module élastique G' est inférieur au module visqueux G'' , on considère que la contribution solide du matériau est négligeable, ce qui nous a permis de déterminer les évolutions de viscosité complexe dans le temps et en fonction de l'amplitude du gradient de cisaillement, dont nous avons supposé qu'elle était proche de celle de la viscosité apparente. Elle se compose d'un terme traduisant l'évolution de la viscosité avec la contrainte en régime permanent, et d'un terme décrivant les évolutions transitoires. Les évolutions des paramètres du terme transitoire de la partie visqueuse devront être choisies pour tenir compte de l'impact du temps de repos sur la contribution liquide, et de la restructuration sous cisaillement observée lors d'une transition liquide-solide.

La forme de la contribution solide n'a pas pu être déterminée par la seule analyse de la littérature, mais nous avons néanmoins obtenu des tendances à respecter. Le module élastique apparent du matériau devra :

- être une fonction décroissante de la contrainte appliquée
- augmenter logarithmiquement avec le temps de repos accordé au matériau pour se restructurer
- être une fonction décroissante du temps de cisaillement lorsque la déstructuration prédomine devant la restructuration, et une fonction croissante du temps de cisaillement lorsque la restructuration prédomine pendant le cisaillement.

La détermination de la forme de la contribution solide, ainsi que de l'évolution des différents paramètres du modèle avec la contrainte imposée, devront être déterminées expérimentalement pour chacun de nos matériaux. De même, dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons à valider chacune des hypothèses émises dans ce chapitre lors de la construction de ce modèle, tels que l'additivité des déformations solide et liquide, ou la forme de la contribution liquide par exemple.

Cependant, nous pouvons d'ores et déjà affirmer que notre modèle permet de décrire des comportements communs aux trois matériaux que nous allons étudier, tels que la diminution du temps auquel la transition solide-liquide est observée lors d'essais de fluage dont le niveau de contrainte est augmenté par exemple.

6 Références

Baudez, J.C. "Physical aging and thixotropy in sludge rheology". *Applied Rheology* **18**, 13495-1-13495-8 (2008).

Baudez, J.C. "Physical aging and thixotropy in sludge rheology". *Applied Rheology* **18**, (2008).

Baudez, J.C., Gupta, R.K., Eshtiaghi, N. and Slatter, P. "The viscoelastic behaviour of raw and anaerobic digested sludge: Strong similarities with soft-glassy materials". *Water Research* **47**, 173-180 (2013).

Benmouffok-Benbelkacem, G., Caton, F., Baravian, C. and Skali-Lami, S. "Non-linear viscoelasticity and temporal behavior of typical yield stress fluids: Carbopol, Xanthan and Ketchup". *Rheologica Acta* **49**, 305-314 (2010).

Chaari, F., Racineux, G., Poitou, A. and Chaouche, M. "Rheological behavior of sewage sludge and strain-induced dewatering". *Rheologica Acta* **42**, 273-279 (2003).

Coussot, P. and Piau, J.M. "On the behaviour of fine mud suspensions". *Rheologica Acta* **33**, 175-184 (1994).

Coussot, P., Tabuteau, H., Chateau, X., Tocquer, L. and Ovarlez, G. "Aging and solid or liquid behavior in pastes". *Journal of Rheology* **50**, 975-994 (2006).

de Souza Mendes, P.R. "Modeling the thixotropic behavior of structured fluids". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **164**, 66-75 (2009).

Derec, C., Ducouret, G., Ajdari, A. and Lequeux, F. "Aging and nonlinear rheology in suspensions of polyethylene oxide-protected silica particles". *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **67**, 061403/1-061403/9 (2003).

Dimitriou, C.J., Ewoldt, R.H. and McKinley, G.H. "Describing and prescribing the constitutive response of yield stress fluids using large amplitude oscillatory shear stress (LAOStress)". *Journal of Rheology* (1978-present) **57**, 27-70 (2013).

Dullaert, K. and Mewis, J. "A structural kinetics model for thixotropy". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **139**, 21-30 (2006).

Farno, E., Baudez, J.C., Parthasarathy, R. and Eshtiaghi, N. "Impact of temperature and duration of thermal treatment on different concentrations of anaerobic digested sludge: Kinetic similarity of organic matter solubilisation and sludge rheology". *Chemical Engineering Journal* **273**, 534-542 (2015).

Masschaele, K., Fransaer, J. and Vermant, J. "Flow induced structure in colloidal gels : direct visualization of model 2D suspensions". *Soft Matter* **7**, 7717-7726 (2011).

Piau, J.M. "Carbopol gels: Elastoviscoplastic and slippery glasses made of individual swollen sponges: Meso- and macroscopic properties, constitutive equations and scaling laws". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **144**, 1-29 (2007).

Putz, A.M.V., Burghilea, T.I., Putz, A. and Burghilea, T. "The solid-fluid transition in a yield stress shear thinning physical gel". *Rheologica Acta* **48**, 673-689 (2009).

Quemada, D. "Rheological modelling of complex fluids. I. The concept of effective volume fraction revisited". *The European Physical Journal Applied Physics* **1**, 119-127 (1998).

Sollich, P., Lequeux, F., Hébraud, P. and Gates, M.E. "Rheology of soft glassy materials". *Physical Review Letters* **78**, 2020-2023 (1997).

Uhlherr, P.H.T., Guo, J., Tiu, C., Zhang, X.M., Zhou, J.Z.Q. and Fang, T.N. "The shear-induced solid-liquid transition in yield stress materials with chemically different structures". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **125**, 101-119 (2005).

Wyss, H., Miyazaki, K., Mattsson, J., Hu, Z., Reichman, D. and Weitz, D. "Strain-Rate Frequency Superposition: A Rheological Probe of Structural Relaxation in Soft Materials". *Physical review letters* **98**, 238-303 (2007).

Chapitre IV : Validation expérimentale du modèle proposé

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté les lacunes des modèles actuels pour décrire la transition solide-liquide et unifier les régimes solide et liquide. Nous avons proposé les bases d'un nouveau modèle, basé sur une décomposition de la déformation en contributions élastique et visqueuses dépendant du temps et de la contrainte appliquée. Nous avons considéré que ces évolutions temporelles et en fonction de la sollicitation traduisaient des évolutions microstructurales.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de valider les différentes hypothèses posées lors du choix de la forme du modèle. De plus, nous allons étudier plus en détails les évolutions macroscopiques du matériau en régime solide afin de choisir une forme pour décrire la contribution solide de la déformation de manière cohérente avec ce qui aura été observé expérimentalement. Enfin, une fois les formes définitives des contributions solide et liquide déterminées indépendamment l'une de l'autre, les prédictions du modèle complet devront être confrontées à des résultats expérimentaux afin de valider le modèle. Pour cela, les conditions expérimentales mises en œuvre pour la réalisation des essais sont présentées en début de chapitre.

Sommaire

1	Matériaux et méthodes expérimentales.....	121
1.1	Méthode de préparation des échantillons.....	121
1.1.1	Gel de Carbopol	121
1.1.2	Suspension de bentonite	122
1.2	Dispositif expérimental.....	122
1.3	Phénomènes perturbant les mesures	123
1.3.1	Glissement aux parois	123
1.3.2	Evaporation	123
1.3.3	Vieillessement du matériau	124
1.3.4	Conclusion.....	124
2	Validation du modèle proposé sur le gel de Carbopol.....	124
2.1	Validation de la forme générale du modèle.....	124
2.1.1	Pertinence de l'unification des régimes solide et liquide.....	124
2.1.2	Validation de l'additivité des contributions solide et liquide	127
2.2	Détermination de la contribution solide.....	131
2.2.1	Evolution de l'élasticité dans le temps sous cisaillement : modélisation de la réponse en fluage	131

2.2.2	Evolution de l'élasticité avec la contrainte en régime permanent.....	134
2.3	Etude de la contribution liquide	136
2.3.1	Détermination expérimentale des valeurs de C, D et m par application de balayages en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante.	137
2.3.2	Confrontation des valeurs de C avec la viscosité en régime permanent du Carbopol	139
2.4	Bilan sur la modélisation du gel de Carbopol.....	139
3	Modélisation de la suspension de bentonite : prise en compte du temps de repos	144
3.1	Impact du temps de repos sur le comportement solide	146
3.2	Impact du temps de repos sur le comportement liquide	149
3.2.1	Etude par balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante, pour différents temps de repos	149
3.3	Bilan et application aux boues.....	153
4	Références	154

1 Matériaux et méthodes expérimentales

Nous avons mis en évidence dans le chapitre II la difficulté d'obtenir des résultats reproductibles quant au comportement rhéologique des boues d'épuration en raison de leur caractère fermentescible. De plus, le prélèvement de boues dans une même station d'épuration à des dates différentes ne permet pas d'obtenir un même échantillon, la composition des boues variant avec la composition des eaux usées arrivant dans la station. Nous nous proposons donc dans un premier temps de construire les formes des contributions solide et liquide et de valider le modèle proposé dans le chapitre III uniquement à partir de résultats expérimentaux obtenus sur nos deux matériaux modèles : un gel de Carbopol et une suspension de bentonite.

Dans cette partie, nous décrirons les matériaux utilisés, le dispositif expérimental étudié, puis les précautions qui doivent être prises lors de la caractérisation des matériaux par des essais de rhéologie.

Seuls les résultats obtenus avec ces matériaux et permettant d'appuyer nos raisonnements seront présentés ici.

1.1 Méthode de préparation des échantillons

1.1.1 Gel de Carbopol

Afin de garantir une composition constante et de faciliter la préparation des échantillons, un gel de coiffure commercial (Vivelle Dop, France) a été utilisé dans cette étude. La composition de cet échantillon nous sera donc inconnue dans cette étude.

Cet échantillon présentant des propriétés élastiques trop élevées pouvant perturber les mesures, nous avons choisi de le diluer à l'eau distillée pour obtenir une solution de concentration égale à 25%_{massique} de l'échantillon initial.

Après préparation de l'échantillon, des essais de fluage à 10Pa ont été réalisés afin d'étudier la stabilité de l'échantillon dans le temps (Figure IV- 1).

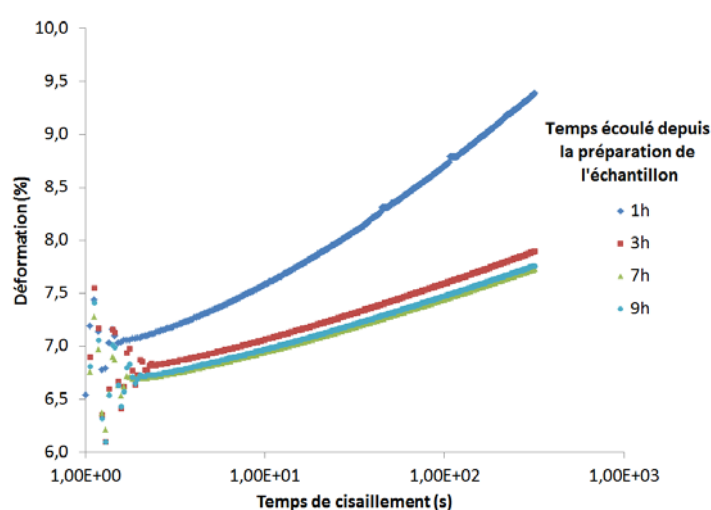


Figure IV- 1 : Impact du temps écoulé entre la dilution du gel de Carbopol et les essais : mise en évidence d'un vieillissement du matériau pour des temps inférieurs à 7h

Les essais mettent en évidence une évolution du comportement au fluage lorsque le temps écoulé entre la préparation de l'échantillon et la réalisation des premiers essais est inférieur à 7h. L'échantillon sera donc systématiquement préparé au moins 7h avant les essais afin de garantir son hydratation complète, et éviter ainsi un effet de vieillissement chimique au cours des essais.

1.1.2 Suspension de bentonite

On cherche à obtenir une formulation simple contenant uniquement de l'eau distillée et de la bentonite (Fischer Scientifique) mais permettant d'obtenir un échantillon ne sédimentant pas, ou du moins dont la sédimentation n'est pas visible à l'œil nu après 48h de repos de l'échantillon.

De plus, on souhaite pouvoir observer une transition solide-liquide de l'échantillon. Or lorsque la concentration est faible, l'échantillon se trouve dans un état dispersé, dont le comportement sans seuil est généralement décrit par une loi de puissance [Metzner, 1956]. Lorsque la suspension est suffisamment concentrée (généralement supérieure à 3% [Darley and Gray, 1988]), on observe alors un comportement de type gel : une structure tridimensionnelle est obtenue au repos, ce qui se traduit par un comportement solide. Il est alors nécessaire d'appliquer un cisaillement suffisant pour casser cette structure avant d'observer un écoulement. Nous avons donc choisi de nous placer dans cette gamme de concentrations.

Plusieurs concentrations ont été testées, de 4%_{massique} à 15%_{massique} de bentonite. Pour des concentrations inférieures à 7%_{massique}, une sédimentation importante a été observée. A partir de 7%_{massique}, on obtient une suspension stable. Aux concentrations les plus élevées cependant, l'homogénéisation du mélange eau/bentonite par simple agitation est difficile. On choisira donc d'étudier un mélange composé de 10%_{massique} de bentonite et 90%_{massique} d'eau, agités jusqu'à homogénéisation de l'échantillon, puis laissé au repos au moins 24h avant les essais afin de garantir son hydratation et sa structuration.

1.2 Dispositif expérimental

Les propriétés macroscopiques des deux matériaux considérés ont été caractérisées par des mesures de rhéométrie. Celles-ci ont été effectuées au moyen d'un rhéomètre à contrainte imposée, le Physica Paar MCR300 (Anton Paar), dans une géométrie de type Couette : un cisaillement est créé entre deux cylindres coaxiaux par rotation du cylindre intérieur sous l'action d'un couple M , le cylindre extérieur étant fixe.

Lors de cette étude, nous avons utilisé une géométrie Couette, de rayon externe $R_1 = 12.5\text{mm}$ et de rayon interne $R_2 = 13.5\text{mm}$. La hauteur du cylindre mobile est de $L = 37.5\text{mm}$.

Un inconvénient de ce type de géométrie est que le cisaillement varie avec la distance par rapport à l'axe central du cylindre mobile. Dans le cadre de notre étude, l'entrefer, i.e. la distance entre le cylindre intérieur et le cylindre extérieur dans laquelle est inséré l'échantillon, est faible. En effet, le rapport du rayon extérieur sur le rayon intérieur est inférieur à 1.10 [Couarraze and Grossiord, 1983]. Lorsque l'entrefer est faible, supposer que le gradient de vitesse est homogène au sein de l'entrefer est une approximation raisonnable.

Un dispositif de contrôle de la température a également été mis en place. Tous les essais, contrôlés par un bain thermostaté, ont donc été réalisés à 20°C.

1.3 Phénomènes perturbant les mesures

1.3.1 Glissement aux parois

Un glissement aux parois, correspondant à une discontinuité de la vitesse au niveau de la surface de contact entre la géométrie et l'échantillon, peut se produire lors de l'utilisation d'outils dont la surface est lisse. Ce phénomène conduit à des erreurs sur les mesures, en particulier pour les mesures de contrainte seuil avec un rhéomètre à contrainte imposée [Barnes, 1995]. L'importance de ce phénomène dépend de l'échantillon testé et des conditions de mesure.

Ce phénomène entraîne des biais dans les résultats obtenus. Il est donc nécessaire de l'éviter. Il peut être contrôlé expérimentalement en augmentant les frottements aux parois en rendant celles-ci plus rugueuses. Dans le cadre de notre étude, des géométries striées sont utilisées. Cette précaution suffit en général à éviter le glissement aux parois [Cousot, 1992].

1.3.2 Evaporation

Les problèmes liés à l'évaporation peuvent être cruciaux. En effet, ce phénomène entraîne une modification de la composition de l'échantillon, et donc à une modification de ses propriétés rhéologiques. De plus, une évaporation importante entraîne une diminution du volume d'échantillon testé, qui peut se traduire par une diminution de la viscosité apparente. L'ampleur de ce phénomène sera d'autant plus importante que la surface d'échantillon offerte à l'air libre sera importante et que le temps de la manipulation sera long.

Les techniques actuelles consistent à travailler dans une atmosphère saturée par le fluide suspendant composant les échantillons, ou bien à placer un film liquide tel que de la glycérine sur la surface libre. Afin de limiter le phénomène d'évaporation lors des expérimentations longues, nous avons travaillé sous atmosphère saturée en vapeur d'eau. Pour cela, nous avons utilisé un appareillage développé au sein de laboratoire à partir d'un nébulisateur et adapté à la géométrie du rhéomètre.

Dans ces conditions, aucune modification de la viscosité, qui pourrait traduire son évaporation, n'a été observée pendant 24h.

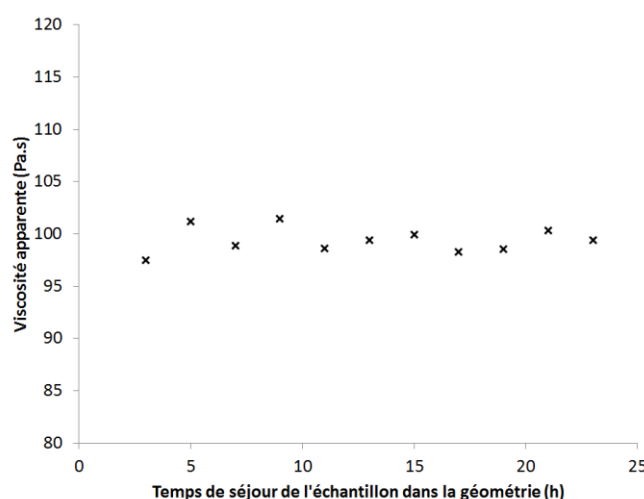


Figure IV- 2 : Evolution de la viscosité apparente du gel de Carbopol avec le temps de séjour de l'échantillon dans la géométrie, lorsque l'atmosphère des expérimentations est saturée en eau. Ces résultats ont été obtenus par analyse de la réponse en gradient de cisaillement lors d'essais de fluage à 10Pa pour des temps supérieurs à 200s.

1.3.3 Vieillissement du matériau

En raison de la capacité du gel de Carbopol et de la suspension de bentonite à voir leur microstructure évoluer, influençant ainsi leurs propriétés macroscopiques, une étape de précisaillage intense (800s^{-1}) sera appliquée avant chaque essai pendant 120s pour le gel de Carbopol et 600s pour la suspension de bentonite afin de casser la structure du matériau et effacer ainsi son histoire thermomécanique. Puis une étape de repos (0 Pa) pendant un temps variable sera appliquée afin de laisser la structure évoluer spontanément vers un état de référence.

Dans le cas du gel de Carbopol, le temps de repos appliqué sera de 600s. Dans le cas de la suspension de bentonite, l'effet du temps de repos sera étudié, et varie donc de 10s à 10 000s.

1.3.4 Conclusion

Les principaux phénomènes pouvant perturber les mesures peuvent être limités. Il faut cependant être conscient de l'existence de ces phénomènes qui peuvent apparaître de manière partielle quelles que soient les mesures mises en œuvre pour les éviter. Ces phénomènes ne peuvent pas réellement être évités et impliquent que les résultats obtenus présentent une précision à environ 10% près [Coussot, 1992].

2 Validation du modèle proposé sur le gel de Carbopol

Le gel de Carbopol est couramment utilisé comme matériau modèle pour l'étude des matériaux rhéo-fluidifiants à seuil en raison de son caractère « simple ». Dans un premier temps, nous nous proposons donc de valider le modèle sur ce matériau.

2.1 Validation de la forme générale du modèle

L'idée d'unifier le régime solide et le régime liquide dans un même modèle de comportement, proposé dans ces travaux de thèse, suppose une transition continue de l'état solide à l'état liquide, et une même cinétique d'évolution de la déformation en réponse à l'application d'une contrainte, quel que soit le niveau de contrainte. Il s'agit alors en premier lieu de s'intéresser à la cinétique d'évolution du matériau sous différents niveaux de contrainte, afin de voir si un modèle unique pour les deux régimes, avec une même cinétique sur toute la gamme de comportement, semble pertinent. En effet, le modèle proposé dans le chapitre précédent suppose l'existence d'une contribution solide, même négligeable, y compris en écoulement. De même, il suppose la possibilité pour le matériau de s'écouler après un temps d'application de la contrainte très long, même pour des valeurs de contrainte inférieures au seuil de contrainte que l'on a l'habitude de définir.

De plus, la forme proposée pour le modèle est basée sur une décomposition de la déformation en la somme de contributions élastique et visqueuse. Bien que ce choix semble être mis en avant par Dimitriou et al. [Dimitriou, Ewoldt, et al., 2013] comme étant le plus capable de décrire ce type de matériau, elle suppose une additivité des contributions de la déformation que nous nous proposons de vérifier pour nos matériaux.

2.1.1 Pertinence de l'unification des régimes solide et liquide

Afin d'observer le comportement du gel de Carbopol sur une large gamme de contraintes, en-dessous et au-dessus du seuil usuel, des essais de fluage à différents niveaux de contraintes ont été réalisés pendant 300s.

La réponse en déformation en fonction du temps pour différentes valeurs de contrainte est tracée dans la Figure IV- 3.

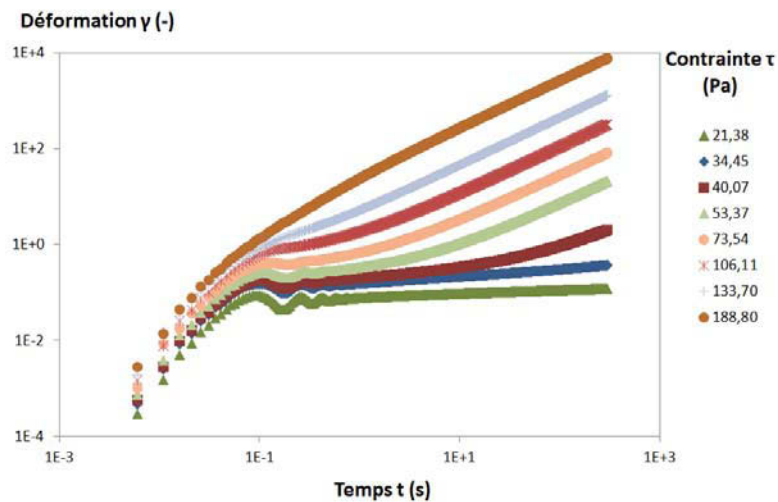


Figure IV- 3 : Réponse en déformation à des essais de fluage appliqués à du gel de Carbopol

Aux premiers instants ($t < 1s$), des oscillations sont observées pour les contraintes les plus faibles. Ces oscillations traduisent une interaction entre le comportement viscoélastique du matériau et l'inertie de l'appareil [Coussot, Tabuteau, et al., 2006]. Ne souhaitant modéliser que le comportement du matériau, et non son couplage avec l'appareillage, nous avons choisi pour la suite de cette étude de négliger ces oscillations, et de nous intéresser uniquement à la réponse du matériau au fluage pour des temps supérieurs à 1s.

Cette réponse viscoélastique du matériau est suivie par une augmentation lente de la déformation, puis lorsque la contrainte appliquée est suffisante, par une accélération de l'évolution de la déformation avant d'observer une évolution linéaire de la déformation aux temps longs, traduisant un écoulement en régime permanent. Plus la contrainte est élevée, plus la région correspondant à une transition entre le régime viscoélastique et l'écoulement permanent est courte. Pour les contraintes les plus élevées, cette transition n'est plus observée (Figure IV- 4).

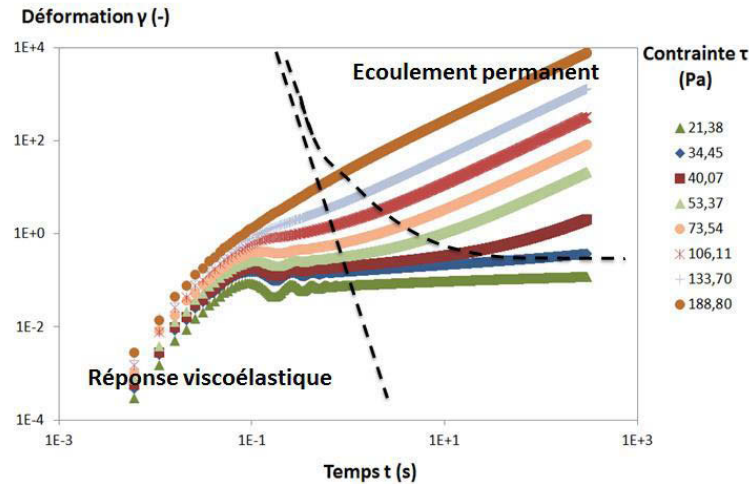


Figure IV- 4: Distinction de la réponse viscoélastique et de l'écoulement permanent observé sur l'évolution de la déformation dans le temps lors d'essais de fluage. Les lignes pointillées délimitent les zones correspondant à un comportement de type viscoélastique solide et l'écoulement permanent.

L'évolution de la déformation aux temps longs ($t > 30s$) peut être modélisé par une loi de puissance quelle que soit la contrainte appliquée :

$$t > 30s : \gamma = A.t^n$$

Equation IV- 1

L'indice de puissance n augmente avec la contrainte appliquée, jusqu'à atteindre une valeur plateau égale à 1. Tant que n est différent de 1, un écoulement permanent n'est pas atteint. Lorsque n est égal à 1, la déformation est alors une fonction affine du temps, ce qui traduit l'apparition d'un gradient de cisaillement constant et donc d'une viscosité constante, ce qui caractérise l'écoulement permanent. Le seuil de contrainte usuel est alors généralement défini comme la contrainte la plus faible pour laquelle on obtient $n = 1$.

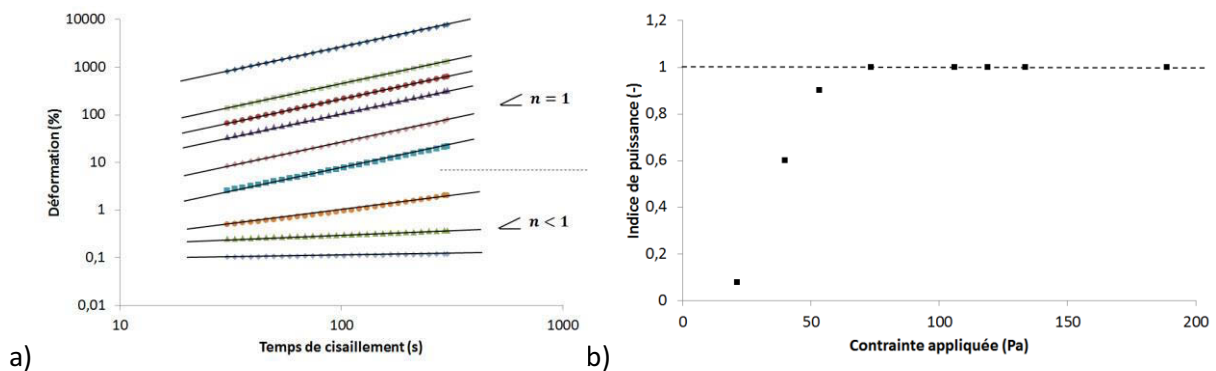


Figure IV- 5 : a) Modélisation de l'évolution de la déformation du temps lors d'essais de fluage à différents niveaux de contrainte pour le gel de Carbopol suivant l'Equation IV- 1 et b) indices de puissance correspondants

L'adimensionnement de la réponse en complaisance en fluage obtenue pour des temps supérieurs à 1s, pour des contraintes inférieures et supérieures au seuil usuel, permet l'obtention d'une courbe maitresse (Figure IV- 6). Cette courbe $\left(\frac{t}{t_{adim}} ; \frac{\gamma}{\tau}\right)$ a été obtenue en réduisant le temps de cisaillement par un facteur t_{adim} dont les valeurs sont présentées par la Figure IV- 7.

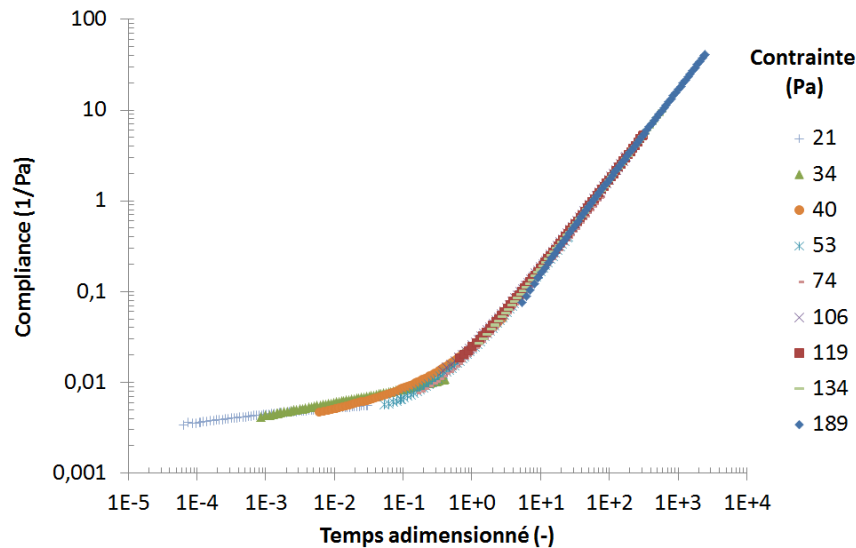


Figure IV- 6 : Courbes maitresses de la réponse en complaisance suite à un fluage appliqué à un gel de Carbopol. Seul le temps a été adimensionné afin d'obtenir ces courbes.

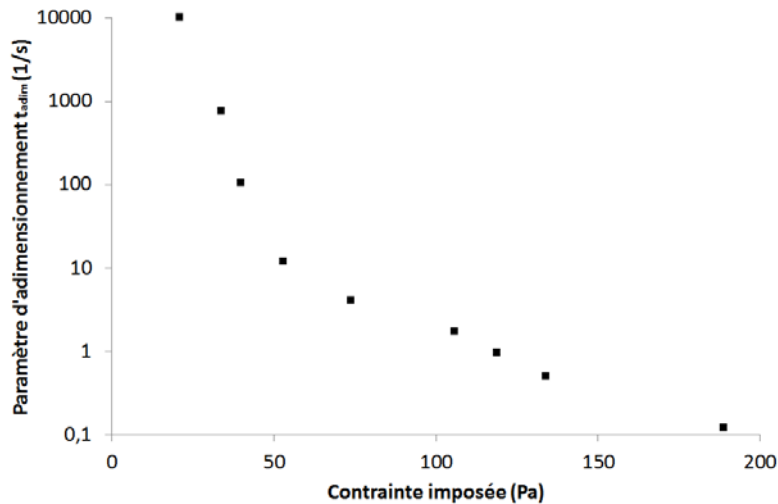


Figure IV- 7 : Evolution du paramètre d'adimensionnement du temps t_{adim} avec la contrainte imposée

L'existence d'une courbe maitresse quelle que soit la contrainte appliquée met en évidence une continuité de comportement entre le régime solide et le régime liquide, qui peuvent être décrits par une même équation. La description du comportement du gel de Carbopol par un même modèle continu, sur toute la gamme de sollicitations, est donc pertinente.

2.1.2 Validation de l'additivité des contributions solide et liquide

2.1.2.1 Modélisation de la courbe maitresse obtenue par adimensionnement de la réponse en fluage

La courbe maitresse obtenue en adimensionnant la réponse en fluage du gel de carbopol pour différents niveaux de contrainte (Figure IV- 6) présente un comportement quasi-constant aux temps courts, puis une réponse linéaire de la complaisance aux temps longs, ce qui suggère une modélisation de type :

$$\frac{\gamma}{\tau} = X \left(\frac{t}{t_{adim}(\tau)} \right) + Y \times \frac{t}{t_{adim}(\tau)}$$

Equation IV- 2

Ce modèle est adéquat pour décrire la complaisance du matériau en fonction du temps de cisaillement adimensionné, obtenue en réponse au fluage (Figure IV- 8).

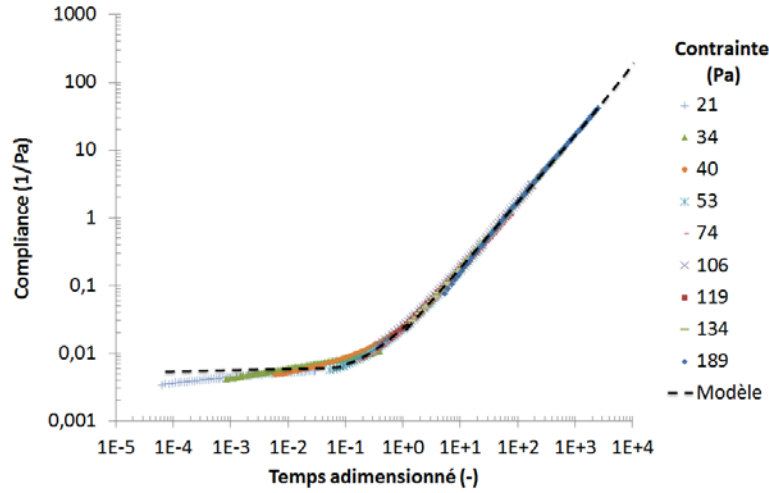


Figure IV- 8 : Modélisation de la courbe maitresse au fluage du gel de Carbopol par l'Equation IV- 2 avec $X = 5.10^{-3} Pa^{-1}$ et $Y = 1.83.10^{-2} Pa^{-1}.s^{-1}$. Pour plus de simplicité, X est ici considéré constant.

Lorsque $X \gg Y.t$, alors $\tau = \frac{1}{X}.\gamma$. Lorsqu'il est constant, le paramètre X apparait alors comme l'inverse d'une élasticité. Par extension, lorsque X est une fonction du temps, il pourra être considéré comme un module élastique apparent. De même, lorsque $X \ll Y.t$, alors $\tau = \frac{1}{Y}.\gamma.t$. Le paramètre Y peut alors être assimilé à l'inverse d'une viscosité.

Sur la courbe maitresse obtenue (Figure IV- 8), on constate qu'il existe un temps caractéristique adimensionné unique sous lequel $X \gg Y.t$, et au-delà duquel $X \ll Y.t$. Ce temps caractéristique adimensionné correspond au temps adimensionné pour lequel un changement de pente important est observé dans l'évolution de la courbe de complaisance adimensionnée :

$$\frac{t_{carac.}}{t_{adim}} = Cste$$

Equation IV- 3

Ainsi, les évolutions de t_{adim} présentées par la Figure IV- 7 traduisent les évolutions du temps caractéristique du matériau avec la contrainte appliquée. On constate, comme précédemment observé dans la littérature, une diminution du temps caractéristique du matériau avec la contrainte : plus la contrainte est élevée, plus le régime liquide est observé pour des temps courts.

A ce temps caractéristique adimensionné unique est associée une valeur de complaisance unique e . Le matériau présente donc une complaisance critique pour laquelle on passe d'un comportement majoritairement solide à un comportement majoritairement liquide, contrairement à l'hypothèse classique d'une contrainte seuil, ou bien aux résultats de Caton et al. [Caton and Baravian, 2008]. La complaisance semble donc gouverner le phénomène de transition solide-liquide.

Le comportement du matériau présente une contribution solide et d'une contribution liquide dépendant du temps, sur toute la gamme de sollicitation testée. Ces résultats expérimentaux mènent à modéliser le comportement du gel de Carbopol par la décomposition de la complaisance totale en la somme d'une contribution solide et d'une contribution liquide pour décrire le comportement en fluage du matériau. La forme générale du modèle, proposée dans le chapitre III, devient donc :

$$\frac{\gamma(t)}{\tau} = \left(\frac{\gamma}{\tau}\right)_{solide}(t) + \left(\frac{\gamma}{\tau}\right)_{liquide}(t; \tau)$$

Equation IV- 4

2.1.2.2 Balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante

Des essais de balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante ont été appliqués, selon le principe présenté au paragraphe II.6.4. La réponse transitoire du matériau est alors étudiée pour différents niveaux d'amplitude de gradient de cisaillement allant de 0.01s^{-1} à 100s^{-1} en faisant varier la fréquence angulaire ω de 100 à 0.01 rad/s. La réponse en complaisance complexe, correspondant à l'inverse du module complexe, est alors observée en fonction de l'inverse de la fréquence, considéré comme un temps.

Les courbes de complaisance complexe en fonction du temps, quelle que soit l'amplitude de gradient de cisaillement appliquée, présentent une évolution linéaire aux temps longs (Figure IV- 9). Ce comportement est atteint pour un temps d'autant plus court que l'amplitude du gradient de cisaillement est grande. Aux temps courts, lorsque le gradient de cisaillement est suffisamment faible, un plateau de complaisance est observé. Les courbes de complaisance complexe en fonction du temps sont donc similaires quelle que soit l'amplitude de gradient de cisaillement appliquée. Cependant, la technique expérimentale ne permet pas d'obtenir d'informations pour des temps plus courts pour les gradients de cisaillement les plus élevés. Le plateau de complaisance n'a donc pas pu être observé.

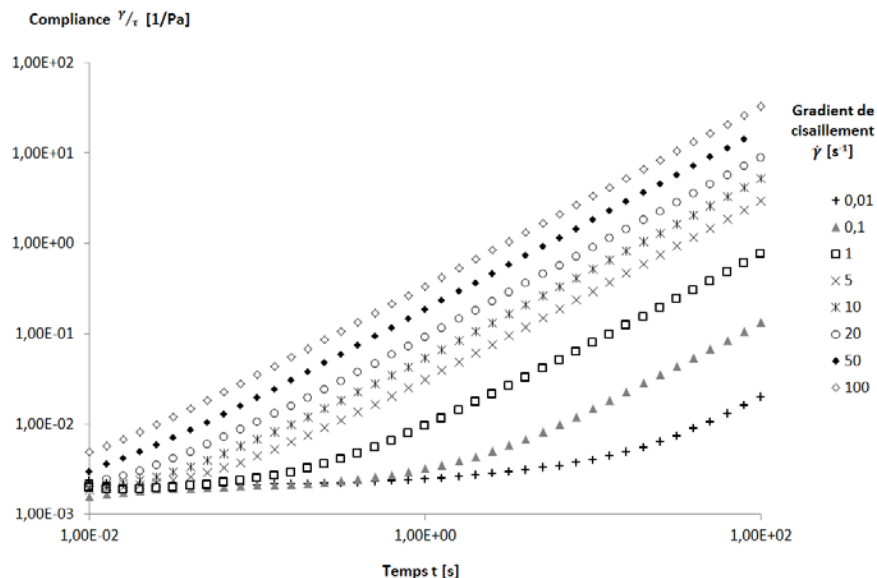


Figure IV- 9 : Evolution de la complaisance complexe dans le temps en réponse à un balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante, pour différentes valeurs de gradient de cisaillement.

En adimensionnant l'abscisse de ces courbes, une courbe maitresse $\left(t/t_0; \gamma/\tau\right)$ est obtenue. De même que précédemment, la courbe maitresse obtenue présente un plateau de complaisance aux premiers instants puis une augmentation linéaire de la complaisance dans le temps. Un modèle composé de la somme d'une complaisance élastique et d'une complaisance visqueuse dépendant du temps et de la sollicitation appliquée permet de décrire le comportement du matériau. Le résultat obtenu pour le gel de Carbopol ainsi que le modèle correspondant sont présentées dans la Figure IV-10.

$$\frac{\gamma}{\tau} = X' + Y' \cdot t$$

Equation IV- 5

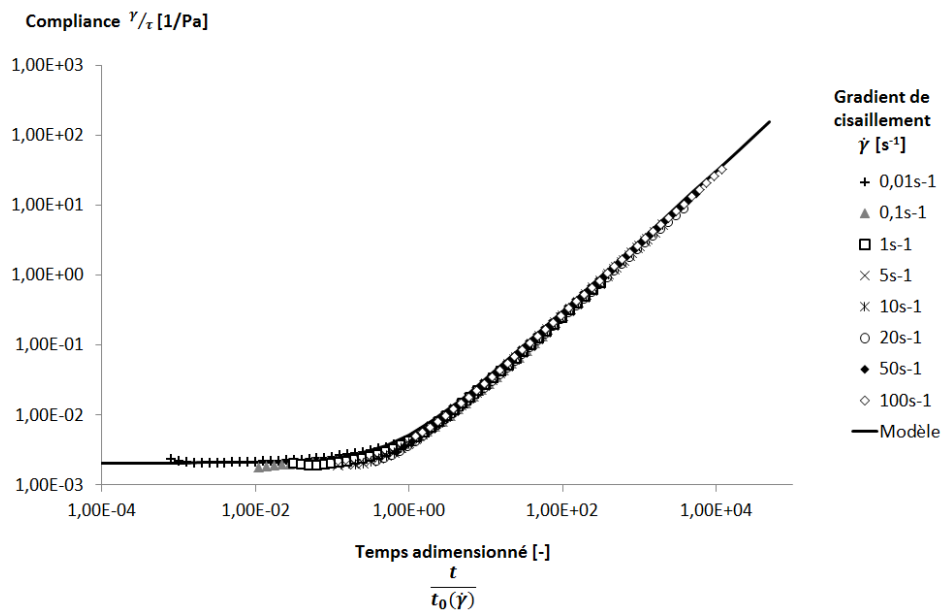


Figure IV- 10 : Courbe maitresse obtenue pour le gel de Carbopol par adimensionnement de la réponse en complaisance suite à un essai dynamique de balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante.

Les évolutions du paramètre t_0 sont présentées par la Figure IV- 11. Tout comme dans le cas de la courbe maitresse obtenue en fluage, les évolutions de ce paramètre traduisent les évolutions du temps caractéristique auquel le comportement du matériau passe d'un comportement majoritairement solide à un comportement majoritairement liquide.

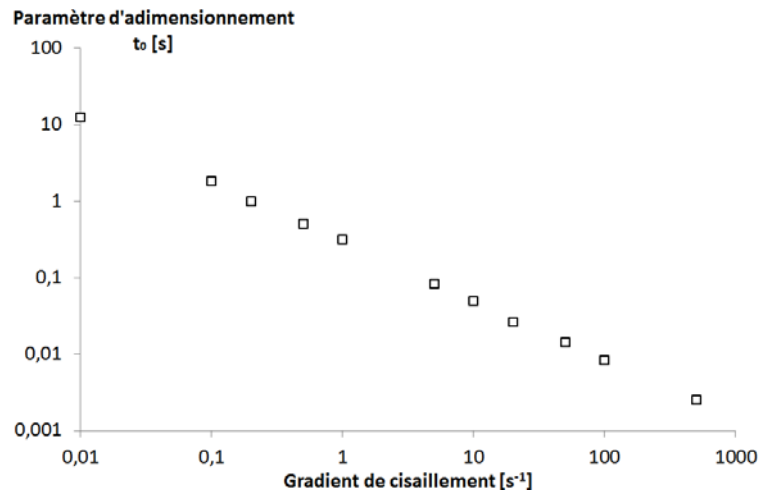


Figure IV- 11 : Evolutions avec le gradient de cisaillement du paramètre d'adimensionnement du temps t_0 ayant permis l'obtention de la courbe maitresse présentée par la Figure IV- 10.

La forme du modèle choisie, basée sur la décomposition de la complaisance en la somme d'une contribution élastique et d'une contribution visqueuse, est donc adaptée pour décrire le comportement du matériau à la fois en fluage et lors d'essais dynamiques à amplitude de gradient de cisaillement constante.

Par rapport à la courbe maitresse obtenue par adimensionnement des courbes de complaisance en réponse à un fluage, il n'est pas observé ici d'évolution du paramètre solide X' avec la sollicitation imposée. La réponse élastique du matériau apparaît ici indépendante du temps.

Ces essais ayant été réalisés à amplitude de gradient de cisaillement constant, on peut considérer que la contribution visqueuse devient rapidement prépondérante devant la contribution solide. Ainsi, les évolutions de la contribution élastique dans le temps sont masquées.

2.2 Détermination de la contribution solide

Dans le chapitre III, on a montré que les études sur le gel de Carbopol ne s'accordaient pas sur la manière de modéliser le comportement solide du matériau. Ainsi, un modèle de Kelvin Voigt et un modèle de type loi de puissance ont été proposés pour décrire l'évolution de la déformation dans le temps en régime solide.

Souvent, les modèles de transition solide-liquide proposés considèrent le module élastique comme étant croissant avec la contrainte, ce qui semble s'opposer à l'hypothèse d'une déstructuration sous cisaillement responsable de l'évolution du comportement du matériau.

On se propose donc d'étudier plus en détails le comportement du matériau en régime solide afin de déterminer la forme de la contribution solide de notre modèle.

2.2.1 Evolution de l'élasticité dans le temps sous cisaillement: modélisation de la réponse en fluage

Afin de déterminer une forme de la contribution solide du matériau, il est nécessaire de s'intéresser à la cinétique d'évolution de la déformation sous cisaillement, lorsque la contribution visqueuse est négligeable devant la contribution élastique.

Ainsi, on se propose d'étudier le comportement du gel de Carbopol en fluage pour des contraintes très inférieures au seuil usuel.

Le gradient de cisaillement apparent, i.e. le taux d'accroissement de la déformation mesurée en fluage, présente un comportement hyperbolique aux temps longs, évoluant comme l'inverse du temps. Aux temps courts, le comportement présente cependant un plateau. Ainsi, le gradient de cisaillement apparent peut être modélisé par l'équation suivante (a)):

$$\dot{\gamma}_{solide} = \frac{F}{1 + \frac{t}{t_2}}$$

Equation IV- 6

L'intégration du gradient nous donne pour équation de la contribution solide de la déformation la relation suivante :

$$\gamma_{solide} = F \cdot t_2 \cdot \ln\left(1 + \frac{t}{t_2}\right) + Cste$$

Equation IV- 7

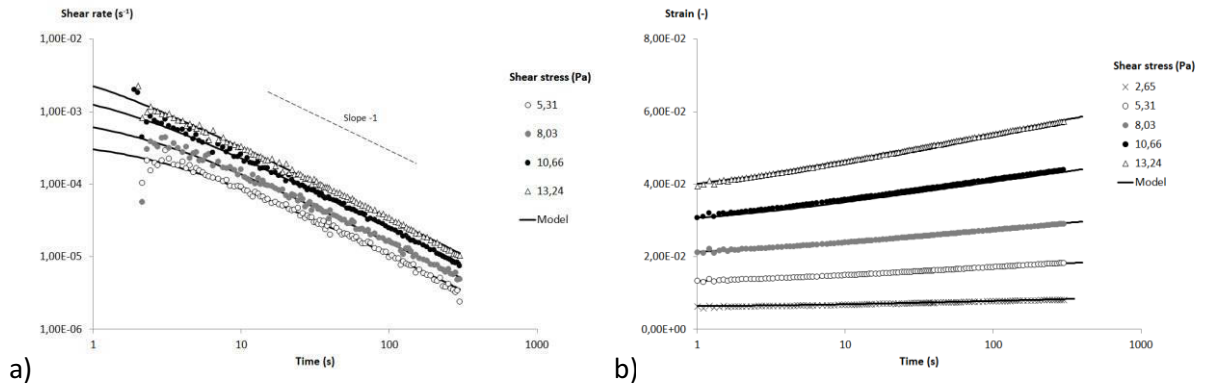


Figure IV- 12 : Réponse en a) gradient de cisaillement et b) déformation du gel de Carbopol soumis à des essais de fluage pour des contraintes inférieures à $4\tau_c$

Le modèle permet de représenter le comportement du gel lorsque celui-ci est soumis à des contraintes suffisamment faibles pour pouvoir négliger la contribution liquide, pour un temps de repos constant. Le paramètre $F' = F \cdot t_2$ est homogène au rapport de la contrainte appliquée par le module élastique du matériau.

La constante d'intégration est choisie telle que le comportement du matériau est de type Hookéen aux premiers instants du cisaillement, conformément aux observations de la littérature ([Putz, Burghlea, et al., 2009],[Chaari, Racineux, et al., 2003],[Uhlherr, Guo, et al., 2005]). On obtient donc :

$$\left(\frac{\gamma}{\tau}\right)_{solide} = \frac{1}{G(t_w)} \cdot \left(1 + A(\tau) \cdot \ln\left(1 + \frac{t}{t_2(\tau)}\right)\right)$$

Equation IV- 8

avec A directement lié à t_2

La description de la contribution solide de la complaisance par l'Equation IV- 8 suppose une évolution continue de la déformation dans le temps, y compris en régime solide, ce qui est cohérent avec les observations faites dans la littérature [Dimitriou, Ewoldt, 2013]. Cependant, l'étude de Dimitriou proposait de décrire le comportement en régime solide sous la forme d'une loi de puissance du temps :

$$\frac{\dot{\gamma}}{\tau} \propto t^{-0.9}$$

Equation IV- 9

Dans notre cas, le gradient de cisaillement suit une loi de puissance dont l'indice de puissance vaut -1.

Dans le cas du modèle de Dimitriou, considérer une évolution du gradient de cisaillement selon l'Equation IV- 9 revient à définir la complaisance comme une loi de puissance du temps :

$$\frac{\gamma}{\tau} \propto A.t^n \text{ (ici, } n = 0.1\text{)}$$

Equation IV- 10

Or si l'on modélise la réponse en déformation d'un gel de Carbopol sous contrainte constante entre $t = 30s$ et le temps de cisaillement imposé au matériau, on constate que l'indice de puissance n est une fonction du temps de cisaillement imposé au matériau (Figure IV- 13).

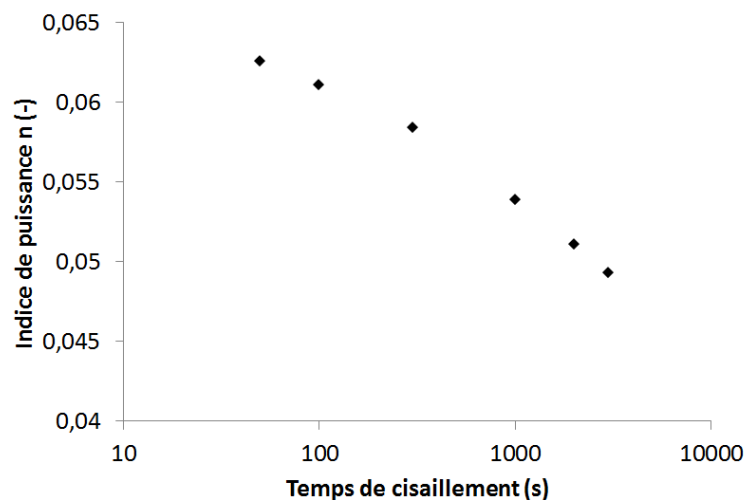


Figure IV- 13 : Evolution de l'indice de puissance n de l'Equation IV- 10 en fonction des conditions expérimentales

Ce modèle n'est donc pas adapté pour décrire le comportement du gel en régime solide. La concavité de la courbe augmentant avec le temps de cisaillement, une forme logarithmique telle que nous la proposons est donc plus appropriée.

La forme logarithmique de la contribution solide de la complaisance suppose cependant un module élastique nul du matériau aux temps longs, quelle que soit la contrainte appliquée. Or en faisant l'hypothèse qu'une diminution du module élastique traduit une déstructuration du matériau, l'obtention d'une élasticité nulle quelle que soit la contrainte suppose que le matériau tend, aux

temps longs, vers le même état de structure, totalement déstructuré. Or Masschaele et al. [Masschaele, Fransaer, et al., 2011] ont montré que la structure d'une suspension modèle en régime permanent dépendant de la sollicitation appliquée.

Il s'agit donc de considérer l'évolution du module élastique du matériau en régime permanent pour différentes contraintes.

2.2.2 Evolution de l'élasticité avec la contrainte en régime permanent

Les modèles actuels considèrent généralement, par simplicité, une déformation élastique décroissant avec la contrainte et nulle au-delà du seuil. Pour cela, le module élastique est considéré croissant avec la contrainte [de Souza Mendes, 2009]. Cependant, si l'on considère que l'élasticité résulte de la formation et de la rupture de la microstructure du matériau, il apparaît évident qu'une contrainte plus élevée mène à une déstructuration plus importante et donc à un module élastique plus faible. De plus, l'étude de l'évolution de la complaisance dans le temps sous amplitude de gradient de cisaillement constant a mis en évidence l'existence d'une élasticité résiduelle non nulle lorsqu'un gradient de cisaillement non nul est appliqué.

On s'est donc intéressés à mesurer l'élasticité du matériau sous cisaillement, pour différentes valeurs de contrainte. Pour cela, le matériau est soumis à un palier à contrainte constante correspondant à τ_a jusqu'à l'établissement d'un régime permanent (120s). Puis une étape de superposition parallèle est ensuite appliquée. Elle consiste en la superposition d'une contrainte constante et d'une contrainte oscillante $\tau_a + \tau_b \cdot \cos(\omega t)$ avec une fréquence égale à 10Hz [Ducloué, 2014] et τ_b égal à 0.5Pa choisi dans le domaine linéaire du matériau à 10Hz afin de s'assurer que les oscillations n'impactent pas l'état de structure du matériau [Ovarlez and Chateau, 2008].

Le module élastique mesuré lors de l'étape de superposition parallèle est alors constant dans le temps pour toutes les contraintes testées (Figure IV- 14). L'évolution du module élastique avec la valeur de la contrainte τ_a sont présentées par la Figure IV- 15.

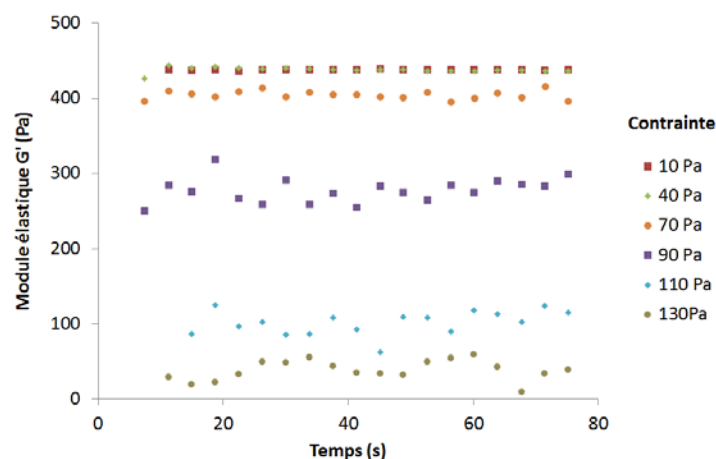


Figure IV- 14 : Evolution du module élastique dans le temps sous contrainte constante obtenue après une étape de stabilisation à contrainte constante jusqu'à atteindre un régime

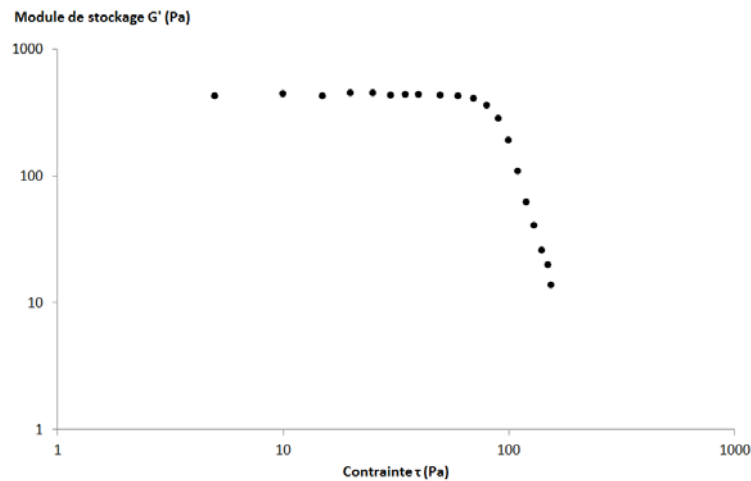


Figure IV- 15 : Evolution du module élastique G' avec la contrainte, en régime permanent, obtenu par superposition parallèle d'une contrainte constante et d'oscillations dans le domaine linéaire

Pour les contraintes testées, comprises entre 5 et 150 Pa, le module élastique se stabilise dans le temps pour atteindre aux temps longs une valeur plateau dépendant de la contrainte appliquée.

Pour une contrainte est inférieure à 60Pa, le module élastique du matériau est constant et correspond à sa valeur maximale. Lorsque la contrainte augmente, au-delà de 60Pa, le module élastique décroît avec la contrainte suivant une loi de puissance. Il tend vers 0 pour les contraintes élevées.

Ce résultat met en évidence l'existence d'une valeur non nulle de module élastique atteinte au temps longs. Il remet en cause la seule prise en compte de la déstructuration du matériau, se traduisant par une diminution logarithmique du module élastique jusqu'à tendre vers une valeur nulle aux temps longs, telle que présentée par l'Equation IV- 8. L'expression de la contribution élastique proposée devra tenir compte de l'existence d'une valeur de module élastique dépendant de la contrainte appliquée en régime permanent.

Afin d'expliquer l'obtention d'un module élastique apparent constant non nul aux temps longs, se traduisant par l'obtention d'un gradient de cisaillement de cisaillement nul, on peut supposer qu'aux contraintes faibles, ce phénomène de déstructuration est contrebalancé par la restructuration du matériau. Bien que nous n'ayons pu observer ce phénomène pour le gel de Carbopol, Coussot et al. [Coussot, Tabuteau, 2006] ont mis en évidence une augmentation logarithmique du module élastique du Carbopol avec le temps de repos, de la même forme que celle observée pour la suspension de bentonite et présentée dans le paragraphe III.2.2 (Equation III.21)

L'analyse des résultats obtenus par Dullaert et Mewis [Dullaert and Mewis, 2006] présentée dans le paragraphe II.6.2 a permis de montrer que pour la suspension modèle qu'ils ont étudié, la cinétique de restructuration était indépendante de la sollicitation imposée.

Par extension, en supposant de même que la cinétique de restructuration du Carbopol, observée au repos, est la même sous contrainte faible, la contribution solide devient alors :

$$\left(\frac{\gamma}{\tau}\right)_{solide} = \frac{1}{G} \cdot \frac{1 + A \cdot \ln\left(1 + \frac{t}{t_2}\right)}{B \cdot \ln\left(1 + \frac{t}{t_1}\right)}$$

Equation IV- 11

Aux temps longs, la déstructuration et la restructuration atteignent alors un équilibre et le module élastique apparent est constant.

Pour plus de simplicité, on ne considèrera dans notre étude que la déstructuration, en supposant la restructuration négligeable dans la gamme de temps considérée.

Le paramètre G correspond alors au module élastique du matériau au temps nul, i.e. obtenu en fin de repos. En considérant que le temps de repos est suffisant pour atteindre un module élastique constant, la valeur de G correspond à la valeur plateau mesurée aux contraintes faibles et aux temps longs (Figure IV- 15).

La courbe maitresse de la complaisance en réponse à des essais de fluage peut alors être modélisée par l'Equation IV- 2 avec pour X l'expression de la contribution solide présentée par l'Equation IV- 8 (Figure IV- 16):

$$\frac{\gamma}{\tau} = \frac{1}{G(t_w)} \cdot \left(1 + A \cdot \ln\left(1 + \frac{t/t_{adim}}{t_2} \right) \right) + Y \cdot \frac{t}{t_{adim}}$$

Equation IV- 12

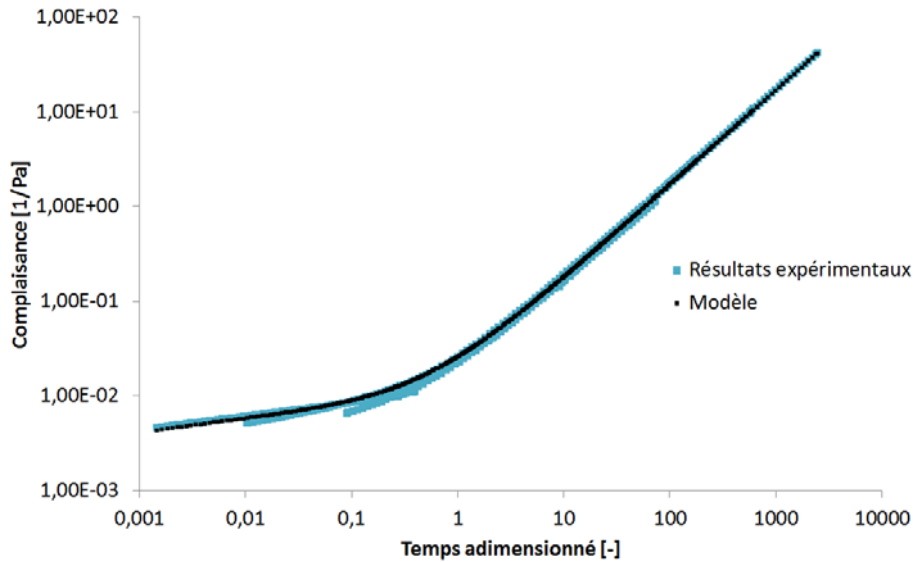


Figure IV- 16 : Modélisation de la courbe maitresse de complaisance en réponse à des essais de fluage par l'Equation IV- 12 avec $G(t_w) = 432 \text{ Pa}$, $A = 0.3$, $t_2 = 1.10^{-4} \text{ s}$ et $Y = 1.6.10^{-2} \text{ Pa.s}$

2.3 Etude de la contribution liquide

Dans le chapitre III, nous avons défini la forme de la contribution liquide à partir des évolutions des module élastique G' et visqueux G'' par la théorie SGR pour des temps supérieurs au temps de

croisement de G' et G'' , i.e. lorsque G' est supérieur à G'' . Cette forme de la contribution liquide est donnée par l'Equation III.26.

$$\gamma_{liquid}(\dot{\gamma}; t) = \frac{\tau}{\sqrt{C(\tau)^2 + \frac{D(\tau)^2}{t^{2m-2}}}} \times t$$

Rappel de l'Equation III. 26

Ce qui revient à écrire :

$$\left(\frac{\gamma}{\tau}\right)_{liquid}(\dot{\gamma}; t) = \frac{1}{\sqrt{C(\tau)^2 + \frac{D(\tau)^2}{t^{2m-2}}}} \times t$$

Equation IV- 13

Il s'agit dans ce paragraphe de vérifier la capacité de cette expression à décrire le comportement en régime liquide du gel de Carbopol.

2.3.1 Détermination expérimentale des valeurs de C, D et m par application de balayages en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante.

Les paramètres C , D et m correspondent aux paramètres de modélisation de G' et G'' par une loi de puissance lorsque le matériau est soumis à un balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante, dont la méthode est présentée au paragraphe II.6.4. Ces paramètres peuvent donc être déterminés par analyse de ces courbes expérimentales.

Afin de déterminer les valeurs des paramètres C , D et m pour différentes valeurs d'amplitude de gradient de cisaillement, des essais de balayage en fréquence angulaire ω , de 0.01 à 100 rad/s, pour différentes valeurs de gradient de cisaillement variant de 0.1 à 500s⁻¹ ont été appliquées.

L'évolution du module élastique et du module visqueux est alors modélisée par une loi de puissance du temps, avec $t = \frac{2\pi}{\omega}$, dans le domaine des fréquences élevées, i.e. pour lesquelles G'' est supérieur à G' . On considèrera dans ce domaine que le matériau est en régime liquide (Figure IV- 17).

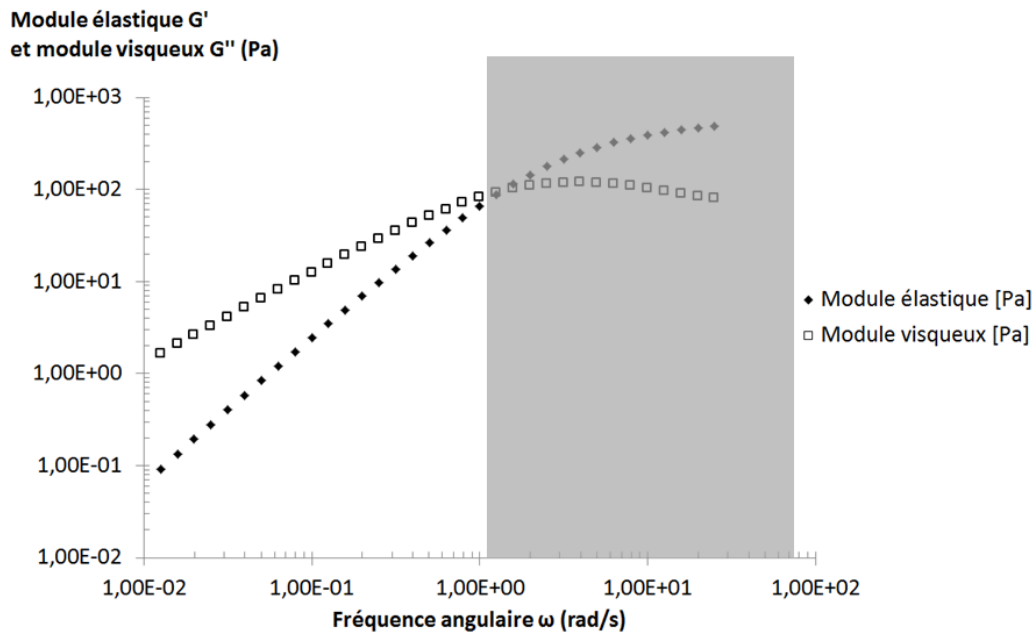


Figure IV- 17 : Résultats obtenus sur le gel de Carbopol lors d'un balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement égale à $1s^{-1}$. La zone grisée correspond aux fréquences élevées, pour lesquelles la contribution solide du matériau ne peut être négligée.

Les évolutions des paramètres C , D et m sont présentées par la Figure IV- 18.

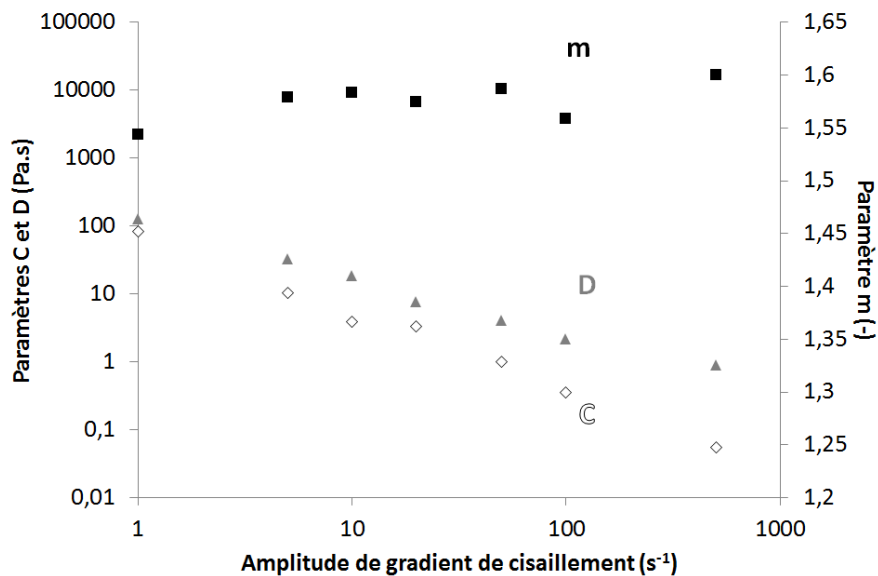


Figure IV- 18 : Evolution des paramètres C , D et m avec l'amplitude du gradient de cisaillement, déterminés par modélisation des évolutions temporelles du module élastique G' et du module visqueux G'' sous amplitude de gradient de cisaillement constant.

Peu de variations du paramètre m ont été observées. Pour la suite de cette étude, on considèrera m constant avec pour valeur la valeur moyenne observée, soit 1.58.

Les paramètres C et D diminuent avec l'amplitude de gradient de cisaillement suivant une même tendance.

2.3.2 Confrontation des valeurs de C avec la viscosité en régime permanent du Carbopol

La viscosité en régime permanent du Carbopol a été obtenue expérimentalement par analyse des courbes de fluage. Pour cela, la pente de la courbe de déformation dans le temps a été mesurée aux temps longs, lorsqu'un écoulement permanent a pu être mesuré. Celle-ci correspond au gradient de cisaillement en régime permanent. La viscosité du matériau correspond alors au rapport de la contrainte appliquée par le gradient de cisaillement ainsi obtenu.

Une bonne adéquation entre le paramètre C et la viscosité du matériau en régime permanent est observée (Figure IV- 19). Bien que nous n'ayons pas d'informations concernant les évolutions temporelles de la viscosité apparente du matériau, une bonne corrélation de la forme de la contribution liquide proposée aux temps longs avec la viscosité en régime permanent confirme l'hypothèse faite selon laquelle la viscosité complexe du matériau traduit les évolutions de la viscosité apparente du matériau.

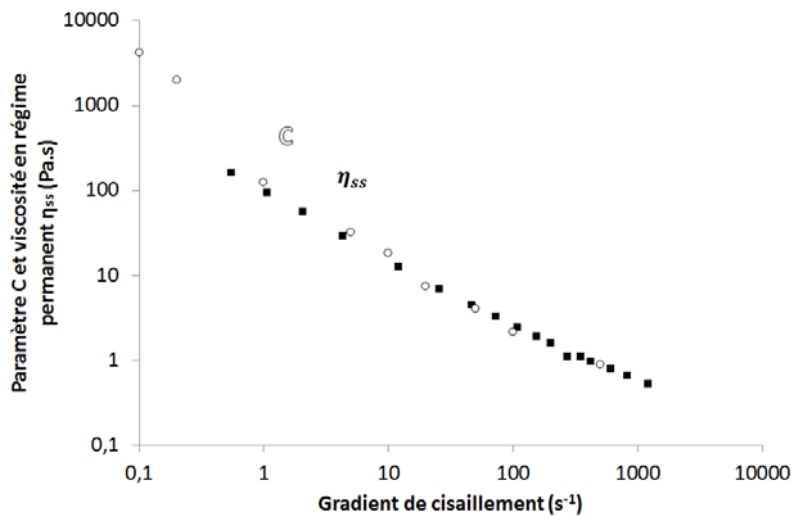


Figure IV- 19 : Comparaison du paramètre C du modèle avec la viscosité en régime permanent déterminée expérimentalement

2.4 Bilan sur la modélisation du gel de Carbopol

Le comportement du gel de Carbopol a été modélisé par l'expression suivante :

$$\left(\frac{\gamma}{\tau}\right)_{total} = \frac{1}{G} \cdot \left(1 + A \cdot \ln\left(1 + \frac{t}{t_2}\right)\right) + \frac{1}{\sqrt{C(\tau)^2 + \frac{D(\tau)^2}{t^{2m-2}}}} \times t$$

Equation IV- 14

La méthode de détermination des différents paramètres est donc résumée dans le Tableau IV- 1. Lorsque la contrainte est inférieure à 100Pa, ce qui correspond à un gradient de cisaillement inférieur à $1s^{-1}$, le croisement entre G' et G'' n'a pas pu être observé dans la gamme de fréquence étudiée. Les paramètres C , D et m n'ont donc pas pu être déterminés expérimentalement dans cette gamme de contrainte.

$\tau < 100Pa$	$\tau > 100Pa$
<ul style="list-style-type: none"> $\forall \tau; G = 432 Pa$. <p>L'analyse de la courbe maitresse de la complaisance au fluage a mis en évidence que G est indépendant de la contrainte appliquée. De plus, il correspond au module élastique prédit par le modèle pour un temps de cisaillement nul, soit au module élastique du matériau en fin de repos. La valeur de G correspond donc à la valeur plateau du module élastique aux temps longs obtenue pour les contraintes faibles (Figure IV- 15)</p>	
<ul style="list-style-type: none"> A et t_2 ne peuvent être obtenus par analyse des courbes de fluage à très faibles contraintes. Ces paramètres seront donc ajustés sur les courbes afin de modéliser le comportement du matériau le plus fidèlement possible. 	
<ul style="list-style-type: none"> C et D ne peuvent être déterminés expérimentalement dans cette gamme de contrainte. Ces paramètres seront donc ajustés afin de modéliser le plus fidèlement possible les courbes de fluage. 	<ul style="list-style-type: none"> C et D sont déterminés expérimentalement par analyse des courbes d'évolution du module élastique G' et du module visqueux G'' lors d'un balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante, pour des contraintes supérieures à 100Pa.
<ul style="list-style-type: none"> $\forall \tau; m = 1.58$ <p>Cette valeur a été déterminée expérimentalement par analyse des courbes d'évolution du module élastique G' et du module visqueux G'' lors d'un balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante, pour des contraintes supérieures à 100Pa. On supposera que m est également constant pour les contraintes inférieures à 100Pa</p>	

Tableau IV- 1: Méthode de détermination des différents paramètres du modèle. Les zones grisées correspondant aux paramètres qui seront ajustés sur les courbes de fluage.

Les paramètres C , D et m ont été précédemment déterminés expérimentalement pour différentes valeurs de gradient de cisaillement correspondant chacune à une valeur de contrainte en régime permanent. Les valeurs expérimentales sont présentées dans la Figure IV- 18. Comme nous l'avons précisé précédemment, elles ne peuvent cependant pas être déterminées expérimentalement pour des contraintes inférieures à 100 Pa.

Une augmentation de la fréquence minimale testée lors du balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constant entrainerait un allongement des essais, et donc un potentiel vieillissement de l'échantillon.

La modélisation de courbes de fluage expérimentales, pour différents niveaux de contrainte décrivant un comportement global de type solide et de type liquide, a ainsi été réalisée pour des temps compris entre 1s et 300s (Figure IV- 20).

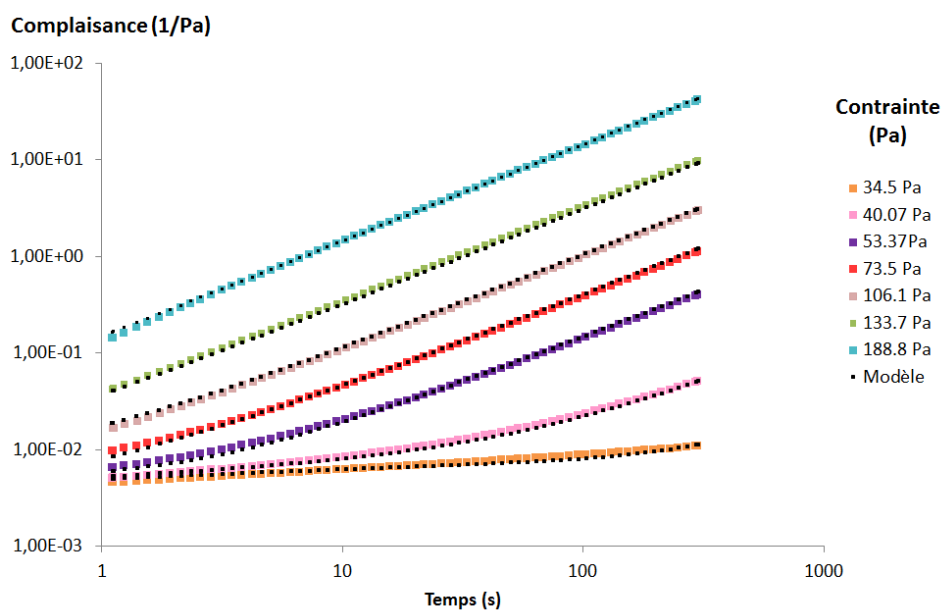


Figure IV- 20 : Modélisation de courbes expérimentales de fluage par l'Equation IV- 14

Le modèle montre une bonne adéquation avec les courbes expérimentales. Les différentes valeurs des paramètres du modèle sont présentées dans la Figure IV- 21 :

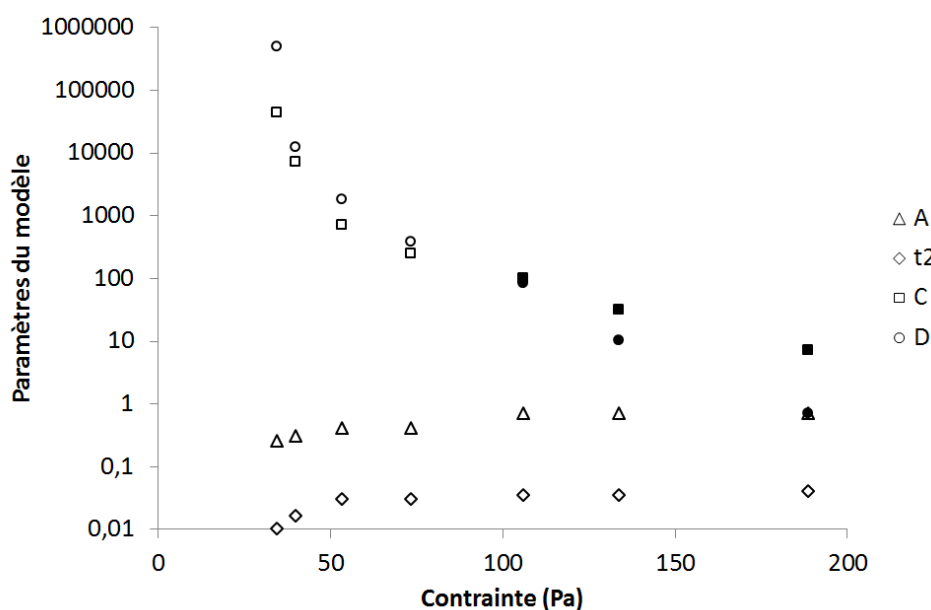


Figure IV- 21 : Evolution des paramètres A (triangles), t_2 (losanges), C (carrés) et D (cercles) avec la contrainte appliquée. Les symboles vides représentent les valeurs ajustées sur les courbes expérimentales de fluage, tandis que les symboles pleins correspondent aux valeurs déterminées expérimentalement. Pour plus de lisibilité, les valeurs de m et G , constantes, ne sont pas représentées.

On remarque une bonne continuité entre les valeurs de C et D déterminées expérimentalement et celles obtenues par ajustement sur les courbes de fluage. Les paramètres A et t_2 évoluent peu avec la contrainte.

Les courbes de fluage pouvant être adimensionnées pour obtenir une courbe maitresse en réduisant le temps par un paramètre t_{adim} , les valeurs des paramètres obtenus doivent être cohérentes avec l'obtention d'une courbe maitresse.

Si on modélise la courbe maitresse de la complaisance en réponse à des essais de fluage par un modèle de la forme de celui que nous avons défini, le modèle obtenu présente l'équation suivante :

$$\left(\frac{\gamma}{\tau}\right)_{total} = \frac{1}{G} \cdot \left(1 + A \cdot \ln\left(1 + \frac{t/t_{adim}}{t_2}\right)\right) + \frac{t}{t_{adim}} \times \frac{1}{\sqrt{C^2 + \frac{D^2}{\left(\frac{t}{t_{adim}}\right)^{2m-2}}}}$$

Equation IV- 15

Considérer que G et m sont constants est cohérent avec cette équation.

Les valeurs de A et t_2 étant liées, la détermination de leur évolution avec le paramètre d'adimensionnement est délicate. Ces paramètres varient cependant avec l'inverse du paramètre d'adimensionnement. Ils doivent donc être croissants lorsque la contrainte augmente, ce qui est cohérent avec les valeurs obtenus par ajustement sur les courbes de fluage.

C varie avec la contrainte comme le paramètre d'adimensionnement du temps :

$$C(\tau) = C \cdot t_{adim}$$

Equation IV- 16

Et D varie en loi de puissance du paramètre d'adimensionnement t_{adim} selon l'équation suivante :

$$D(\tau) = D \cdot t_{adim}^{\frac{m+2}{2}}$$

Equation IV- 17

Afin de vérifier l'adéquation de cette proposition avec les résultats obtenus par ajustement des différents paramètres sur les courbes de fluage et avec les valeurs déterminées expérimentalement, on se propose de modéliser la courbe maitresse de la complaisance avec le temps de repos en réponse à des essais de fluage.

Pour cela, la valeur de m est maintenue égale à 1.58 conformément aux résultats expérimentaux. La valeurs de G , A et t_2 utilisées sont celles obtenues par modélisation de cette même courbe par l'Equation IV- 12 et présentée dans la Figure IV- 16.

Les paramètres C et D sont ajustés sur la courbe maitresse expérimentale. La modélisation ainsi obtenue est présentée par la Figure IV- 22.

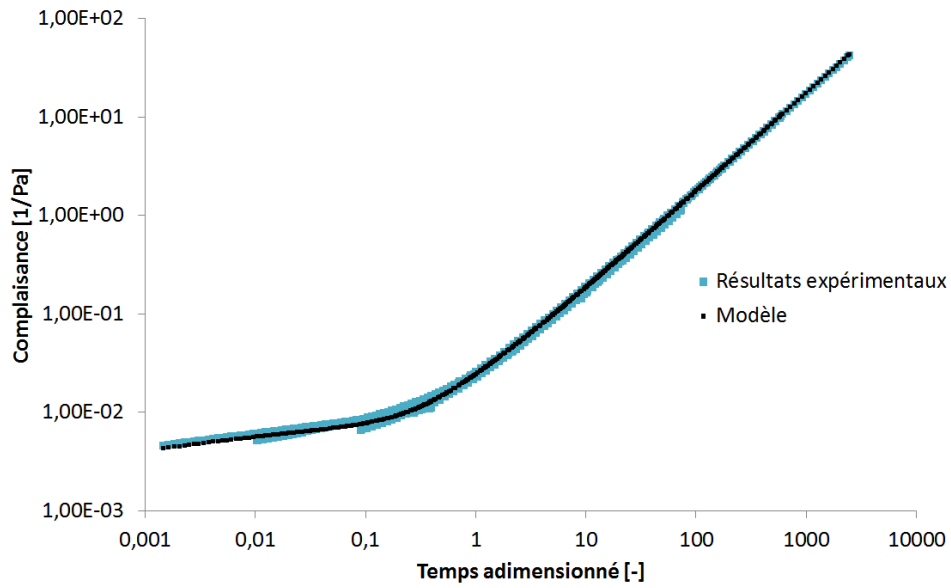


Figure IV- 22 : Modélisation de la courbe maitresse expérimentale de complaisance en fonction du temps de cisaillement adimensionné en réponse à des essais de fluage à différentes contraintes par l'Equation IV- 15 avec $G=432 \text{ Pa}$; $A = 0.3$; $t_2 = 1.10^{-4} \text{ s}$ $C = 58.35 \text{ Pa.s}$; $D = 31.62 \text{ Pa}$; et $m = 1.58$.

On s'intéresse alors à l'écart entre les valeurs des paramètres obtenues par ajustement sur les courbes de fluage ou obtenues expérimentalement, et les valeurs obtenues par calcul à partir des valeurs obtenues par ajustement sur la courbe maitresse de fluage. On calcule :

$$\frac{C(\tau)}{C \cdot t_{adim}} \text{ et } \frac{D(\tau)}{D \cdot t_{adim}^{\frac{m+2}{2}}}$$

Equation IV- 18

Les résultats obtenus sont présentées par la Figure IV- 23. Un rapport proche de 1 traduit alors une bonne corrélation entre les deux méthodes de détermination des valeurs d'un paramètre.

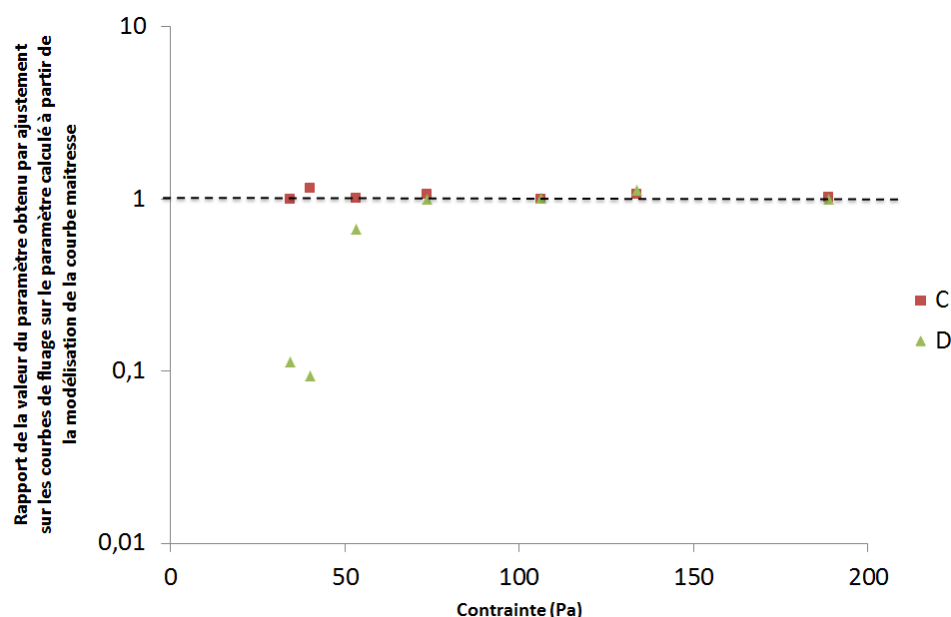


Figure IV- 23 : Ecart entre les valeurs des paramètres obtenues par ajustement sur les courbes de fluage ou obtenues expérimentalement, aux valeurs obtenues par calcul à partir des valeurs obtenues par ajustement sur la courbe maitresse de fluage

Une bonne corrélation des deux méthodes de détermination du paramètre C est observée sur toute la gamme de contrainte. De même, une bonne corrélation des deux méthodes de détermination du paramètre D pour des contraintes supérieures à 70 Pa est observée. Cependant, aux contraintes inférieures à 70 Pa, on observe une différence importante entre les valeurs de D obtenues par les deux méthodes.

On peut donc penser qu'un phénomène supplémentaire apparaît aux contraintes faibles, se traduisant par une diminution importante du paramètre D .

Une restructuration du matériau sous contraintes faibles expliquant l'obtention d'un module élastique constant non nul aux temps longs, on peut penser de même qu'une restructuration du matériau aux contraintes faibles entraîne une évolution de la viscosité apparente. Cette piste sera à étudier plus en détails dans la suite de cette étude.

3 Modélisation de la suspension de bentonite : prise en compte du temps de repos

Contrairement au gel de Carbopol, pour lequel peu ou pas d'impact de l'histoire thermomécanique n'est observé [Dimitriou, Ewoldt, 2013], la suspension de bentonite est un matériau thixotrope, dont l'histoire thermomécanique doit être prise en compte dans le modèle.

De même que pour le gel de Carbopol, après un précisaillement intense ($800s^{-1}$, 600s) et un temps de repos élevé (5000s), la complaisance complexe de la suspension de bentonite en réponse à un balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante présente un comportement similaire pour différentes valeurs de gradient de cisaillement. Ainsi, l'adimensionnement de ces courbes a permis d'obtenir une courbe maitresse de la complaisance complexe (Figure IV- 24). On remarque cependant que contrairement au gel de Carbopol, pour lequel

seul le temps a été adimensionné, il a été nécessaire, dans le cas de la suspension de bentonite, de réduire également la complaisance par un facteur d'adimensionnement $\left(\frac{\gamma}{\tau}\right)_0$

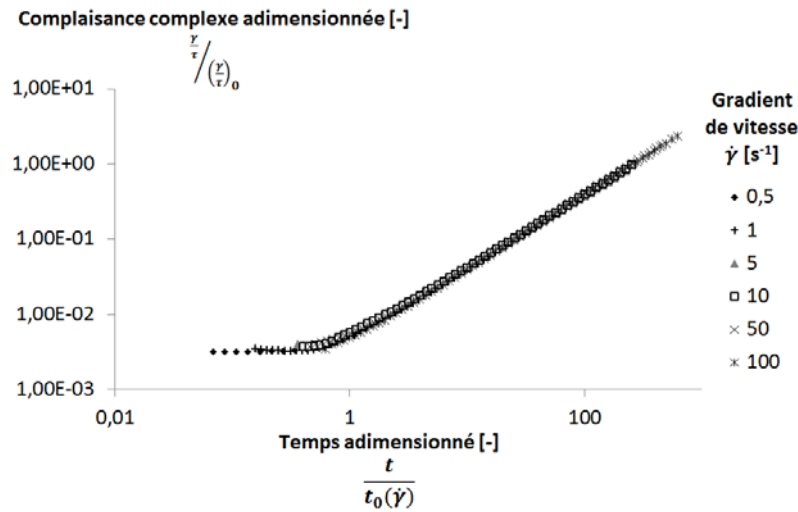


Figure IV- 24 : Courbe maitresse obtenue par adimensionnement de la réponse en complaisance d'une suspension de bentonite soumise à un balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante, pour différentes valeurs d'amplitudes de gradient de cisaillement, après un temps de repos égal à 5000s.

Comme dans le cas du gel de Carbopol, la courbe maitresse de la complaisance complexe présente un palier de complaisance aux temps courts, traduisant un comportement de type solide, et suivi d'une augmentation continue de la complaisance complexe traduisant un comportement liquide :

$$\frac{\gamma}{\tau} = X + Y \cdot t$$

Equation IV- 19

avec X la contribution solide du matériau et Y la contribution liquide. Comme pour le gel de Carbopol, la décomposition de la complaisance en la somme d'une contribution liquide et d'une contribution visqueuse semble donc adéquate pour décrire le comportement du matériau après un temps de repos suffisamment long.

Cependant, on constate un effet du temps de repos sur le comportement solide du matériau aux temps courts d'autant plus important que le temps de repos est diminué (Figure IV- 25a). Ainsi, la complaisance en début d'essai est supérieure à la valeur de référence obtenue pour un temps de repos long. Lorsque le temps d'essai augmente, la complaisance diminue alors vers la valeur plateau, traduisant une augmentation de G et donc une restructuration du matériau (Figure IV- 25b).

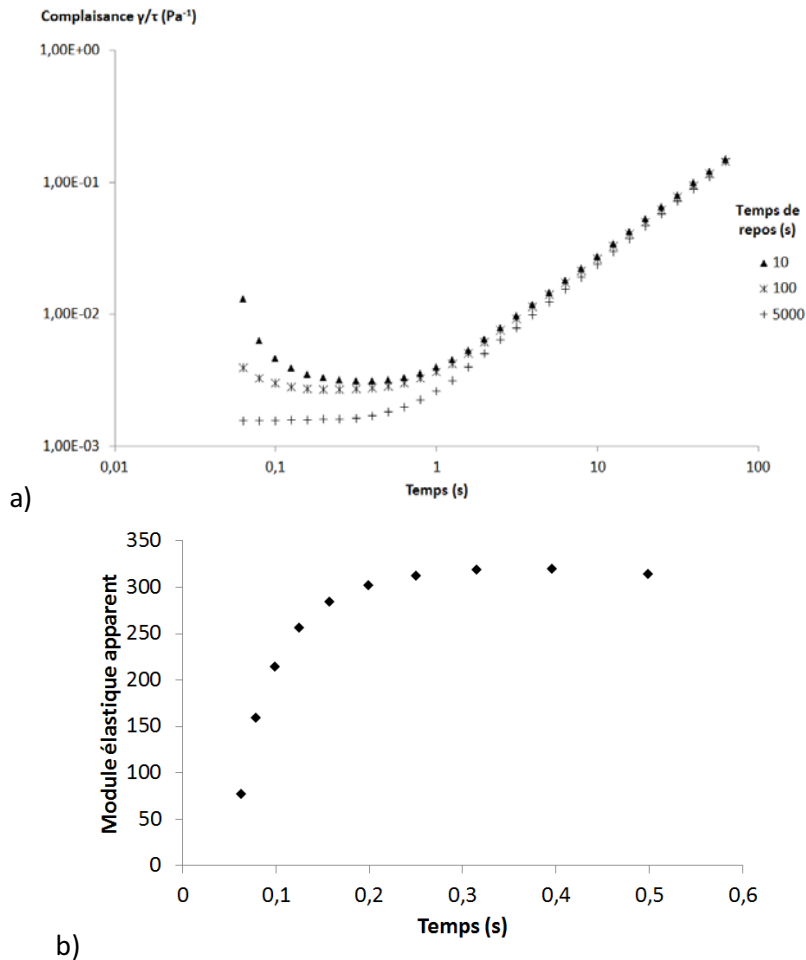


Figure IV- 25: a) Effet du temps de repos sur la complaisance complexe en réponse à un balayage en fréquence à amplitude de cisaillement constante ($0.5s^{-1}$) et b) Module élastique apparent, correspondant au rapport de la contrainte par la déformation, aux premiers instants lors de l'application d'un balayage en fréquence à amplitude de cisaillement constante ($0.5s^{-1}$) pour un temps de repos de 10s.

Il apparait donc nécessaire de tenir compte de l'effet du temps de repos dans la modélisation du comportement de la suspension de bentonite. L'étude de l'impact du temps de repos sur le comportement de la suspension de bentonite fera l'objet de ce paragraphe.

3.1 Impact du temps de repos sur le comportement solide

Comme nous venons de le présenter, lorsque le temps de repos est inférieur à 5000s, un effet du temps de repos sur le comportement de la suspension de bentonite en réponse à un balayage à amplitude de gradient de cisaillement constante est observé aux premiers instants (Figure IV- 26).

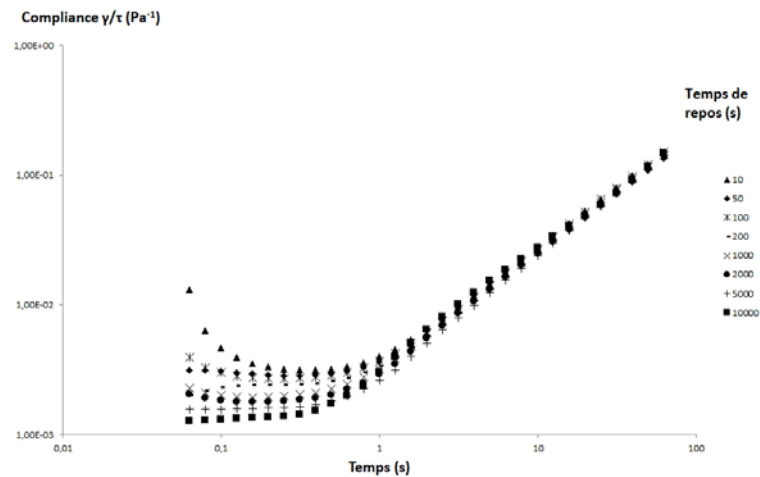


Figure IV- 26 : Evolution de la complaisance complexe d'une suspension de bentonite lorsque celle-ci est soumise à un balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante (ici $0.5s^{-1}$) après un précisaillement intense ($800s^{-1}$, 600s) puis différents temps de repos

Il apparait donc nécessaire de tenir compte de l'effet du temps de repos sur les propriétés élastiques du matériau.

Afin de mesurer l'élasticité du matériau après différents temps de repos, l'échantillon est tout d'abord précisaillement à vitesse élevée ($800s^{-1}$) pendant 600s afin de casser la structure du matériau et de s'affranchir de son histoire thermomécanique. Il est ensuite laissé au repos, i.e. sous contrainte nulle, pendant un temps de repos t_w variant de 10 à 20 000s. Enfin, une rampe de déformation, de 0 à 10%, est appliquée à vitesse de montée en déformation de $0.01s^{-1}$. La contrainte est mesurée pendant cette rampe de déformation. Le module élastique est obtenu en mesurant la pente de la courbe de contrainte en fonction de la déformation, pour des déformations suffisamment faibles (<4%) pour observer une réponse linéaire caractéristique d'un comportement purement élastique.

Afin de s'assurer que l'évolution du module élastique du matériau observée est bien due au temps de repos et non à un séchage de l'échantillon, celui-ci a été couvert d'un dispositif permettant de saturer l'atmosphère en vapeur d'eau. De plus, les essais ont été réalisés dans un ordre aléatoire et non pas dans l'ordre des temps de repos croissants ou décroissants.

Une évolution logarithmique du module élastique avec le temps de repos a été observée sur toute la gamme de temps de repos testée pour la suspension de bentonite (Figure IV- 27).

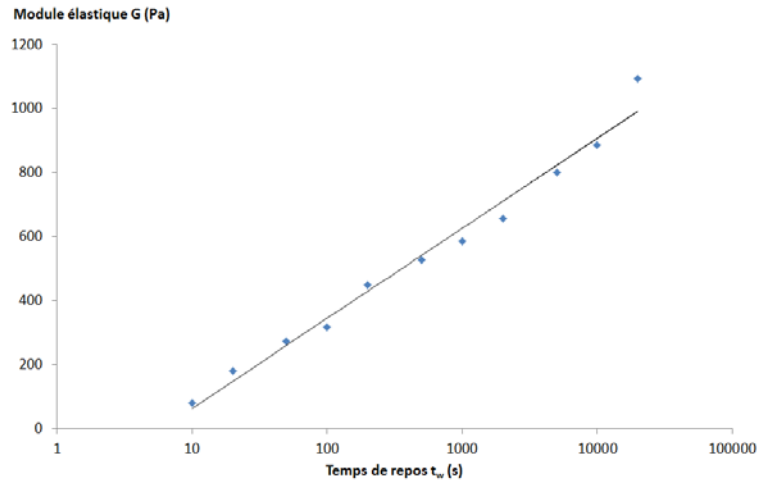


Figure IV- 27 : Evolution du module élastique d'une suspension de bentonite en fonction du temps de repos

L'évolution logarithmique du module élastique avec le temps de repos pour la suspension de bentonite est en adéquation avec les résultats obtenus par Coussot et al. [Coussot, Tabuteau, 2006] et présentés dans la Figure IV- 28.

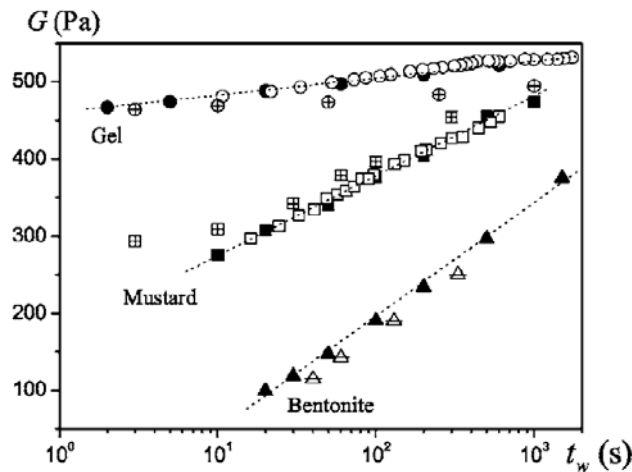


Figure IV- 28 : Module élastique du gel (carrés), de la moutarde (cercles) et de la suspension de bentonite (triangles) après différents temps de repos t_w déduit de l'analyse d'essais de fluage (symboles pleins), d'essais dynamiques (symboles vides) et d'essais de relaxation de la contrainte (symboles barrés). Afin de permettre la représentation de toutes les données sur un même graphe, les données représentées pour la moutarde représentent le tiers de la valeur du module élastique [Coussot, Tabuteau, 2006].

La restructuration du matériau se traduit donc par une augmentation logarithmique du module élastique avec le temps de repos pouvant être modélisé par l'équation suivante :

$$\frac{\gamma_{solide}(\tau, t)}{\tau} = \frac{1}{G(\tau, t)(1 + E \cdot \ln(1 + \frac{t_w}{t_0}))}$$

Equation IV- 20

Or l'analyse des résultats obtenus par Dullaert et Mewis [Dullaert and Mewis, 2006] présentée dans le paragraphe II.6.2 nous a permis de montrer qu'il existe une restructuration du matériau sous cisaillement, et de formuler l'hypothèse que celle-ci présente une cinétique identique quelles que

soient les conditions de cisaillement. Ainsi, on supposera de même que le module élastique apparent du matériau évolue logarithmiquement avec le temps de cisaillement :

$$\frac{\gamma_{solide}(\tau, t)}{\tau} = \frac{1}{G(\tau, t) \left(1 + E \cdot \ln \left(\frac{t}{t_0(t_w)} \right) \right)}$$

Equation IV- 21

Le paramètre t_0 varie avec le temps de repos laissé au matériau pour se restructurer. Ainsi, plus le temps de repos est court, plus le matériau se restructure longtemps avant d'atteindre la valeur plateau obtenue pour des temps de repos très longs, et donc plus t_0 est élevé.

Les courbes présentées par la Figure IV- 26 ont donc été modélisées par le même modèle que pour le gel et la suspension de bentonite après un long temps de repos (Equation IV- 19), à laquelle on ajoute la prise en compte de l'effet du temps de repos dans l'évolution du module élastique (Equation IV- 21). Ce modèle permet de décrire le comportement du matériau après une large gamme de temps de repos. Une évolution logarithmique du module élastique avec le temps de repos est donc adaptée. Celle-ci valide l'hypothèse d'une restructuration logarithmique faite dans le cas du gel de Carbopol.

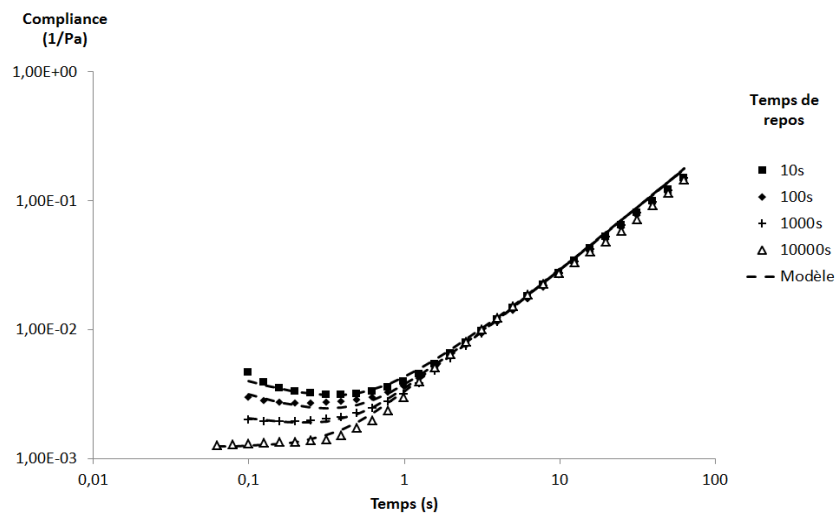


Figure IV- 29 : Prise en compte de l'évolution du module élastique avec le temps de repos pour la modélisation de l'évolution de la compliance lors d'un essai dynamique de balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante ($1s^{-1}$) après différents temps de repos.

3.2 Impact du temps de repos sur le comportement liquide

3.2.1 Etude par balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante, pour différents temps de repos

Un effet du temps de repos sur le comportement macroscopique de la suspension de bentonite a donc été mis en évidence. Celui-ci impacte directement les valeurs du module élastique du matériau, et donc la contribution solide. Cet effet du temps de repos traduit une restructuration du matériau pendant l'essai.

En effet, lorsque le temps de repos est court, peu de temps est laissé au matériau pour se restructurer avant l'essai. La microstructure en début d'essai est donc cassée, et on observe une restructuration du matériau en début d'essai, avant l'établissement d'un régime permanent, qui se traduit par une augmentation du module élastique apparent.

Or l'évolution microstructurale du matériau à l'origine de l'évolution du module élastique apparent est également responsable d'une évolution de la viscosité apparente du matériau. On peut donc supposer que le temps de repos présente également un impact sur la contribution liquide dont l'expression est rappelée ci-dessous :

$$\left(\frac{\gamma}{\tau}\right)_{liquid}(\dot{\gamma}; t) = \frac{1}{\sqrt{C(\tau)^2 + \frac{D(\tau)^2}{t^{2m-2}}}} \times t$$

Rappel de l'Equation IV- 13

Le paramètre C traduit les évolutions de la viscosité en fonction de la contrainte en régime permanent, et est donc indépendant du temps de repos imposé au matériau.

Les évolutions transitoires de la viscosité sont quant à elles traduites par le terme $\frac{D(\tau)^2}{t^{2m-2}}$. Une évolution des paramètres D ou m avec le temps de repos pourraient permettre de prendre la thixotropie du matériau.

Afin d'étudier l'effet du temps de repos sur la contribution liquide du matériau pendant le régime transitoire entre un comportement solide et un comportement liquide, on se propose dans un premier temps de réaliser des essais de fluage à contrainte constante, suffisamment élevée pour observer un écoulement permanent du matériau, pour différents temps de repos.

Les courbes de fluage obtenues sont présentées par la Figure IV- 30.

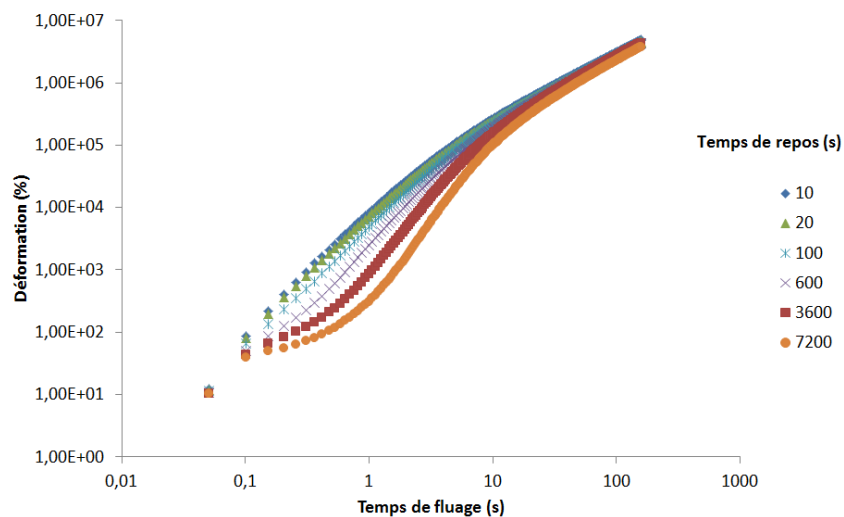


Figure IV- 30 : Courbes de fluage obtenues pour une suspension de bentonite à 136Pa après différents temps de repos

Aux temps de cisaillement longs ($t > 30s$), les courbes de fluage obtenues tendent vers un même comportement liquide caractérisé par un écoulement en régime permanent, quel que soit le temps

de repos. En effet, les courbes se superposent et présentent une évolution linéaire de la déformation traduisant l'existence d'un gradient de cisaillement constant.

Aux temps de cisaillement inférieurs à 30s, cependant, on constate un impact important du temps de repos sur les courbes de fluage obtenues.

Lorsque le temps de repos est long, on observe un palier de déformation traduisant un comportement solide aux premiers instants, suivi d'une accélération de l'augmentation de la déformation traduisant une déstructuration plus importante du matériau.

Plus le temps de repos est faible, plus le temps auquel on quitte le régime purement solide est faible, jusqu'à ne plus être observé pour les temps de repos les plus courts. De même, l'accélération de la déstructuration du matériau est plus faible avec les temps de repos courts.

Ainsi, lorsque le temps de repos est long, le matériau est plus structuré en début d'essai de fluage. Le matériau présente donc un comportement solide plus long temps. Cependant, le comportement en régime permanent étant le même, la déstructuration du matériau a lieu sur un temps plus court lorsque le temps de repos est long.

Il est donc nécessaire de prendre en compte cette augmentation de la vitesse de déstructuration du matériau dans le temps de cisaillement, d'autant plus importante que le temps de repos est long.

Au chapitre III, nous avons montré l'impact de la valeur du paramètre D sur l'évolution de la complaisance totale dans le temps en réponse à un essai de fluage (Figure III-25).

Une augmentation du paramètre D entraîne l'observation d'une réponse de type solide sur un temps plus long, et une accélération de l'augmentation de la complaisance jusqu'à tendre vers un même régime permanent. De même, le paramètre m joue sur le temps auquel est atteint le régime permanent.

Une variation conjointe de ces deux paramètres avec le temps de repos semble donc pouvoir traduire l'effet du temps de repos sur la réponse en fluage du matériau, et donc décrire des effets de thixotropie.

Cependant, la détermination des paramètres D et m est réalisée aux temps longs, lorsque la contribution solide du matériau est négligeable devant la contribution liquide et que la réponse du matériau est proche de l'écoulement permanent. Or dans cette gamme de temps, aucun effet du temps de repos n'a pu être observé par balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constante. Les valeurs de D et m en fonction du temps de repos ne peuvent donc pas être déterminées expérimentalement par cette méthode (Figure IV- 31).

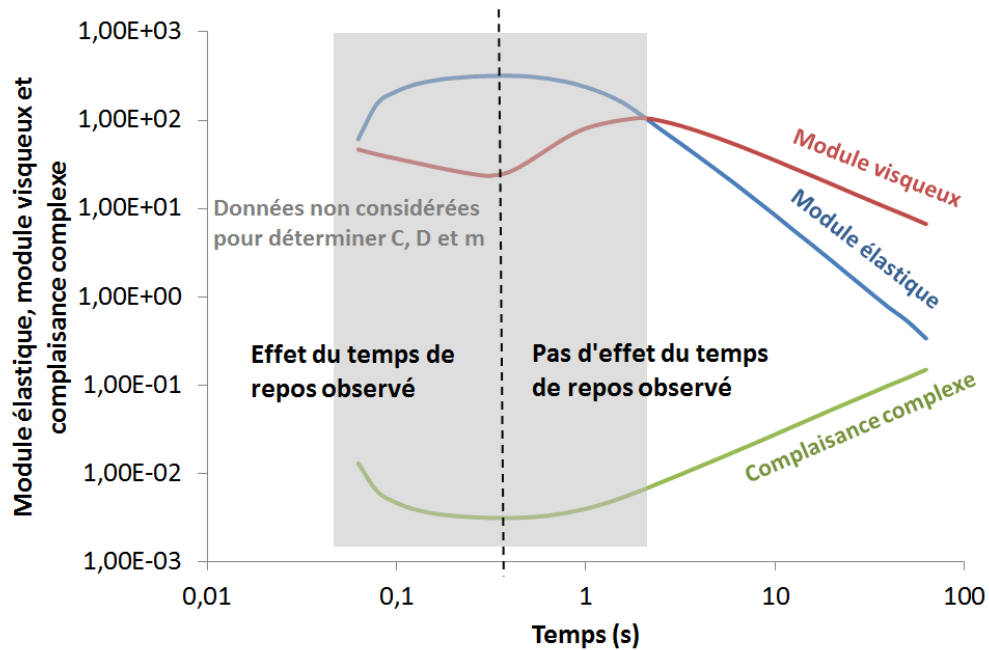


Figure IV- 31 : Evolution des modules élastique et visqueux et de la complaisance complexe lors d'un essai de balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constant ($0.5s^{-1}$) pour un temps de repos de 10s. Ces résultats mettent en évidence le fait que les paramètres C , D et m sont indépendants du temps de repos.

Les valeurs des paramètres D et m en fonction du temps de repos ont donc été ajustées sur des courbes de fluage pour une même contrainte et différents temps de repos. La Figure IV- 32 représente la modélisation de la réponse en complaisance dans le temps ainsi obtenue. Les valeurs des paramètres utilisées sont présentées dans le Tableau IV- 2.

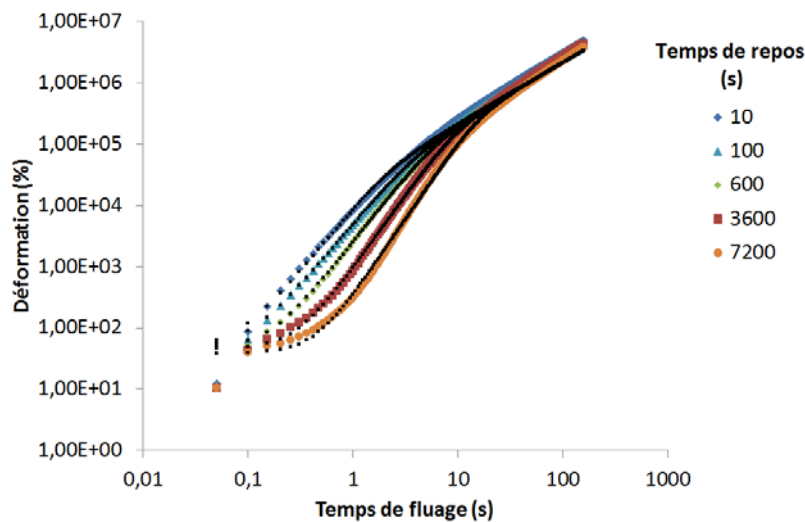


Figure IV- 32 : Modélisation de l'impact du temps de repos sur la réponse en fluage (136Pa) d'une suspension de bentonite avec $G = 3Pa$, $B = 98.3s^{-1}$, $C = 2.1.10^{-3} Pa.s$, et D et m dépendant du temps de repos, dont les valeurs sont présentées dans le Tableau IV- 2.

Temps de repos (s)	$D (10^{-3} \text{ Pa.s})$	$m (-)$
10	5	2,09
100	9,3	2,04
600	18,6	2,18
3600	50,3	2,39
7200	436,9	2,53

Tableau IV- 2 : Valeurs de D et m correspondant à la modélisation présentée dans la Figure IV- 32.

On constate que les valeurs de m sont supérieures à 2, ce qui est contraire aux hypothèses formulées précédemment à partir de la théorie SGR (§III.3).

Cependant, les essais de balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constant mettent en évidence une augmentation de m avec le temps de cisaillement (Figure IV- 33)

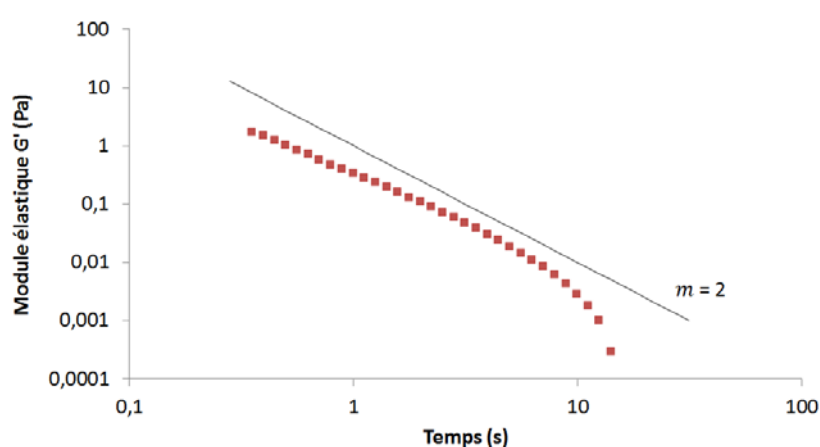


Figure IV- 33 : Evolution du module élastique dans le temps en réponse à un balayage en fréquence à amplitude de gradient de cisaillement constant ($100s^{-1}$) pour un temps de repos de 600s.

L'obtention de valeurs de m supérieures à 2 est donc cohérente avec les résultats expérimentaux.

3.3 Bilan et application aux boues

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence la pertinence d'unifier la modélisation du comportement solide et du comportement liquide d'un même matériau par la somme d'une complaisance solide et d'une complaisance liquide.

Les formes des contributions solide et liquide ont été validées séparément par l'analyse de résultats expérimentaux dans une gamme de contrainte et de temps permettant de négliger l'une ou l'autre des contributions. La somme de ces deux contributions, déterminées séparément, a permis de prédire correctement les courbes de fluage obtenues pour un gel de Carbopol.

Une évolution des paramètres solides et liquides en régime transitoire permet de plus de tenir compte de la thixotropie de la suspension de bentonite. Les deux matériaux étudiés ont donc pu être décrits par un même modèle dont seule la valeur des paramètres varie.

L'effet de l'histoire thermomécanique du matériau sur son comportement rhéologique n'a pas pu être observé expérimentalement dans le cas du gel de Carbopol. Cependant, Coussot et al. [Coussot, Tabuteau, 2006] ont mis en évidence une évolution du module élastique avec le temps de repos de forme logarithmique, identique à celle observée pour la suspension de bentonite, mais de plus faible

amplitude. Ainsi, bien que l'effet de l'histoire thermomécanique sur le comportement rhéologique du gel de Carbopol n'influence que peu son comportement rhéologique, on pourra supposer que celui-ci peut être pris en compte de la même manière que dans le cas de la suspension de bentonite.

Ce phénomène explique certainement les écarts entre les valeurs de D obtenues par modélisation de la courbe maitresse avec celles obtenues par ajustement sur les courbes de fluage aux contraintes faibles. En effet, on peut considérer l'existence d'une restructuration non négligeable aux plus faibles contraintes qui n'a pas été pris en compte dans le modèle.

La même forme de modèle a été utilisée pour modéliser le comportement rhéologique en fluage sous différents niveaux de contraintes d'une boue d'épuration produite à la station d'épuration de Courville (boue épaissie à 6% de matière sèche). De même que précédemment, lorsque cela est possible, les paramètres C , D et m ont été déterminés expérimentalement.

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV- 34. Celle-ci montre une bonne cohérence entre le modèle et les résultats expérimentaux. On constate cependant, pour une valeur de contrainte intermédiaire (14.6 Pa), une diminution de la pente de complaisance aux temps longs. Cette diminution du gradient de cisaillement peut traduire une prédominance de la restructuration aux temps longs, non prise en compte dans le modèle. Ce phénomène a également été mis en évidence par Tabuteau et al. [Tabuteau, Coussot, et al., 2006].

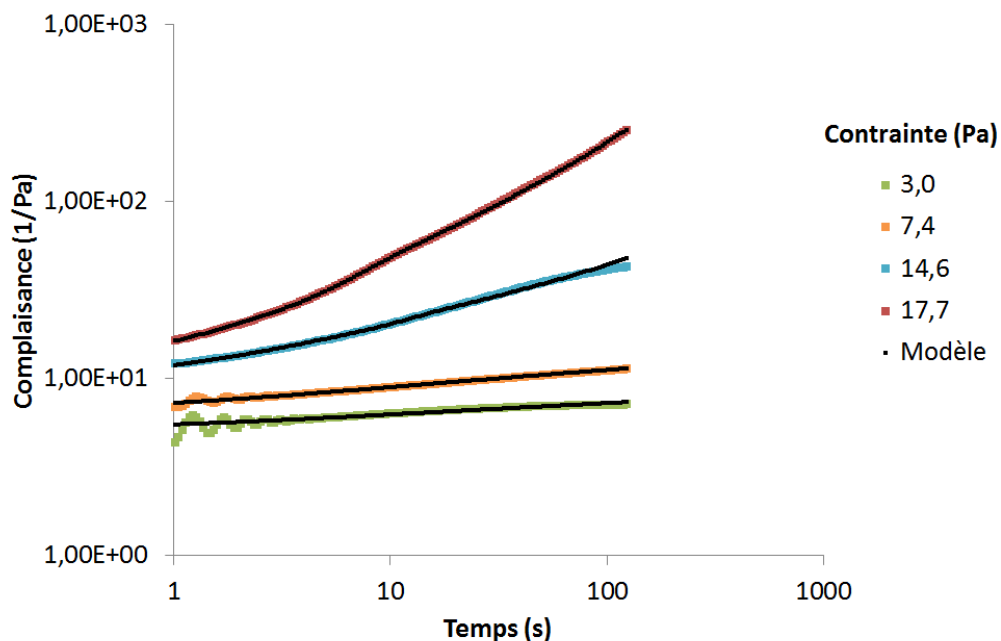


Figure IV- 34 : Modélisation du comportement au fluage d'une boue d'épuration épaissie (6% de matière sèche) par l'Equation IV- 14.

4 Références

Barnes, H.A. "A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers : its cause, character and cure". Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics **56**, 221-251 (1995).

Caton, F. and Baravian, C. "Plastic behavior of some yield stress fluids : from creep to long-time yield". *Rheologica Acta* **47**, 601-607 (2008).

Chaari, F., Racineux, G., Poitou, A. and Chaouche, M. "Rheological behavior of sewage sludge and strain-induced dewatering". *Rheologica Acta* **42**, 273-279 (2003).

Couarraze, G. and Grossiord, J.-L. "Initiation à la rhéologie". (1983).

Coussot, P. *Rhéologie des boues et laves torrentielles : Etude de dispersions et suspensions concentrées*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1992)

Coussot, P., Tabuteau, H., Chateau, X., Tocquer, L. and Ovarlez, G. "Aging and solid or liquid behavior in pastes". *Journal of Rheology* **50**, 975-994 (2006).

Darley, H.C. and Gray, G.R. *Composition and properties of drilling and completion fluids*. 1988).

de Souza Mendes, P.R. "Modeling the thixotropic behavior of structured fluids". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **164**, 66-75 (2009).

Dimitriou, C.J., Ewoldt, R.H. and McKinley, G.H. "Describing and prescribing the constitutive response of yield stress fluids using large amplitude oscillatory shear stress (LAOStress)". *Journal of Rheology* (1978-present) **57**, 27-70 (2013).

Ducloué, L. *Comportement rhéologique des fluides à seuil aérés*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2014)

Dullaert, K. and Mewis, J. "A structural kinetics model for thixotropy". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **139**, 21-30 (2006).

Masschaele, K., Fransaer, J. and Vermant, J. "Flow induced structure in colloidal gels : direct visualization of model 2D suspensions". *Soft Matter* **7**, 7717-7726 (2011).

Metzner, A. "Non-Newtonian technology: fluid mechanics, mixing, and heat transfer". *Advances in chemical engineering* **1**, 77-153 (1956).

Ovarlez, G. and Chateau, X. "Influence of shear stress applied during flow stoppage and rest period on the mechanical properties of thixotropic suspensions". *Physical review. E, statistical, nonlinear, and soft matter physics* **77**, 061403 (2008).

Putz, A.M.V., Burghilea, T.I., Putz, A. and Burghilea, T. "The solid-fluid transition in a yield stress shear thinning physical gel". *Rheologica Acta* **48**, 673-689 (2009).

Tabuteau, H., Coussot, P. and Baudiez, J.C. "A new approach to the thixotropic behaviour of sewage sludge". *Journal of Residuals Science and Technology* **3**, 233-240 (2006).

Uhlherr, P.H.T., Guo, J., Tiu, C., Zhang, X.M., Zhou, J.Z.Q. and Fang, T.N. "The shear-induced solid-liquid transition in yield stress materials with chemically different structures". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **125**, 101-119 (2005).

Chapitre V : Discussion et conclusion

L'étude bibliographique réalisée dans le chapitre II a permis de mettre en évidence des lacunes dans la compréhension et la modélisation de la transition solide-liquide des matériaux pâteux, et en particulier des boues d'épuration, des gels colloïdaux et des suspensions polymériques.

En effet, la transition solide-liquide est généralement modélisée par la définition d'une valeur de contrainte critique sous laquelle le comportement du matériau est purement solide, et au-delà de laquelle il est purement liquide. Cette transition suppose cependant que la transition solide-liquide est abrupte, et que l'application d'une contrainte constante au-delà du seuil entraîne une réponse liquide dès les premiers instants tandis que l'application d'une contrainte constante sous le seuil entraîne une réponse solide y compris pour des temps infiniment longs.

Cependant, plusieurs études ([Putz, Burghilea, et al., 2009],[Baudez and Coussot, 2001]) s'accordent à présenter le comportement rhéologique de différents matériaux pâteux comme présentant trois régimes de comportement :

- Un comportement purement solide aux contraintes faibles
- Un comportement intermédiaire où cohabitent des effets élastiques et des effets visqueux aux contraintes intermédiaires
- Un comportement purement liquide aux contraintes élevées.

Cette description suppose en réalité une compétition entre les effets solides et liquides. Lorsque les effets solides prédominent devant les effets liquides, le comportement du matériau est solide, tandis qu'il est liquide lorsque les effets solides sont négligeables devant les effets visqueux. Aux contraintes intermédiaires, aucun des deux effets (solide ou liquide) ne peut être négligé l'un devant l'autre. La transition solide-liquide apparaît alors comme étant un phénomène progressif et continu.

De plus, la détermination de la valeur de la contrainte seuil dépend des conditions expérimentales et n'est de fait pas intrinsèque au matériau. En effet, l'allongement d'un essai de fluage entraîne l'observation d'un écoulement permanent pour des contraintes plus faibles. Ainsi, Uhlherr [Uhlherr, Guo, et al., 2005] propose de généraliser cette observation en considérant qu'un comportement liquide pourrait être observé quelle que soit la contrainte, si le temps de cisaillement était suffisant. De plus, l'application d'un gradient de cisaillement constant, et donc d'une sollicitation constante au-dessus du seuil usuel, a mis en évidence l'existence d'une élasticité résiduelle aux temps courts. La définition d'une contrainte seuil est donc insuffisante pour décrire la transition solide-liquide des matériaux pâteux.

La définition d'une déformation seuil [Caton and Baravian, 2008] a alors été proposée pour décrire cette transition solide-liquide. Cette description permet alors de décrire, pour une même contrainte imposée, une réponse solide aux temps courts, tant que la déformation subie par le matériau est inférieure à la déformation critique, et une réponse visqueuse aux temps longs, quelle que soit la contrainte imposée. Plus la contrainte imposée est faible, plus le temps nécessaire pour atteindre la déformation critique est long. Cette description, bien que plus fidèle au comportement rhéologique observé pour les matériaux étudiés, traduit toujours une transition abrupte d'un comportement solide à un comportement liquide.

De plus, les résultats présentés par Caton et al. [Caton and Baravian, 2008] montrent une évolution de la déformation critique avec la contrainte (Figure V- 1) : pour les contraintes les plus élevées, la déformation critique augmente de manière importante avec la contrainte. De plus, la gamme de contraintes testée n'est pas précisée. On peut supposer qu'une variation plus importante de la contrainte aurait amené à une variation d'autant plus importante de la déformation critique, traduisant de fait plutôt une complaisance critique qu'une déformation critique.

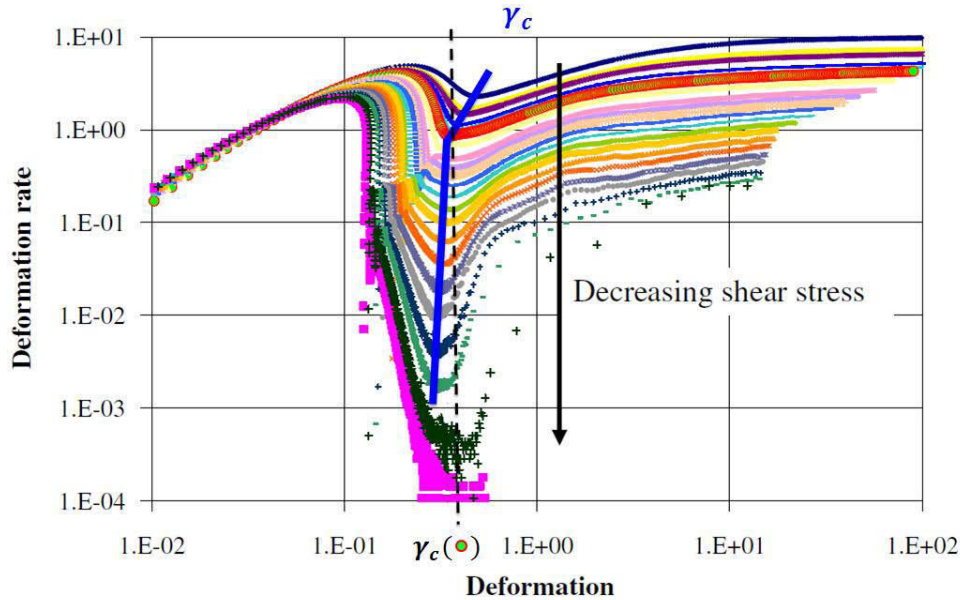


Figure V- 1 : Mise en évidence d'une évolution de la déformation critique lorsque la contrainte imposée varie. Les résultats ont été obtenus par Caton et al. [Caton and Baravian, 2008].

La transition solide-liquide est généralement associée à l'existence d'une microstructure du matériau qui évolue dans le temps en fonction de la contrainte imposée. Ainsi, plus la microstructure du matériau est cassée, plus sa viscosité apparente est faible [Quemada, 1998].

La transition solide-liquide est alors attribuée à la transition d'un état très structuré à un état peu structuré. Le phénomène à l'origine de la transition solide-liquide étant continu de l'état totalement structuré à l'état totalement déstructuré, le comportement rhéologique du matériau apparaît de même continu de l'état solide à l'état liquide. Il est donc nécessaire d'unifier la description du comportement rhéologique du matériau sur toute la gamme de contraintes sous un même modèle de comportement traduisant la compétition entre les effets solides et les effets liquides, et de prendre en compte l'existence d'une élasticité résiduelle aux contraintes élevées et d'une dissipation visqueuse résiduelle aux contraintes faibles.

Dans les chapitres III puis IV, nous avons défini et validé un modèle basé sur la décomposition de la complaisance en la somme d'une contribution solide et d'une contribution liquide dépendant du temps, de la sollicitation imposée au matériau et de son histoire thermomécanique, pouvait être écrit sous la forme suivante :

$$\frac{\gamma}{\tau} = \frac{1}{G} \times f(t, \tau, \text{histoire}) + \frac{t}{\eta_{ss}(\tau)} \times g(t, \tau, \text{histoire})$$

Equation V- 1

Cette décomposition de la complaisance suppose a priori que les mécanismes liés à la transition solide-liquide sont pilotés par la complaisance, et non pas uniquement par la contrainte ou par la déformation seule comme le suggère les études précédentes.

Ce résultat a déjà été suggéré par l'étude de Tabuteau et al. [Tabuteau, Coussot, et al., 2006] pour les boues d'épuration (Figure II.7). En effet, ceux-ci mettent en évidence que les courbes de complaisance en réponse à un fluage dont le temps de cisaillement a été réduit permettent d'obtenir une courbe maitresse pour les temps courts correspondant au comportement solide. Ainsi, les effets visqueux apparaissent pour une valeur de complaisance unique. De même, en adimensionnant le temps de cisaillement, une courbe maitresse est obtenue aux temps longs, lorsque le matériau atteint le régime permanent, suggérant que les effets élastiques deviennent négligeables pour une même valeur de complaisance.

Pour les deux matériaux que nous avons étudiés, nous avons de même montré l'existence d'une courbe maitresse de la complaisance en réponse à des essais de fluage pour une large gamme de contraintes, obtenue en réduisant uniquement le temps de cisaillement (Figure V- 2).

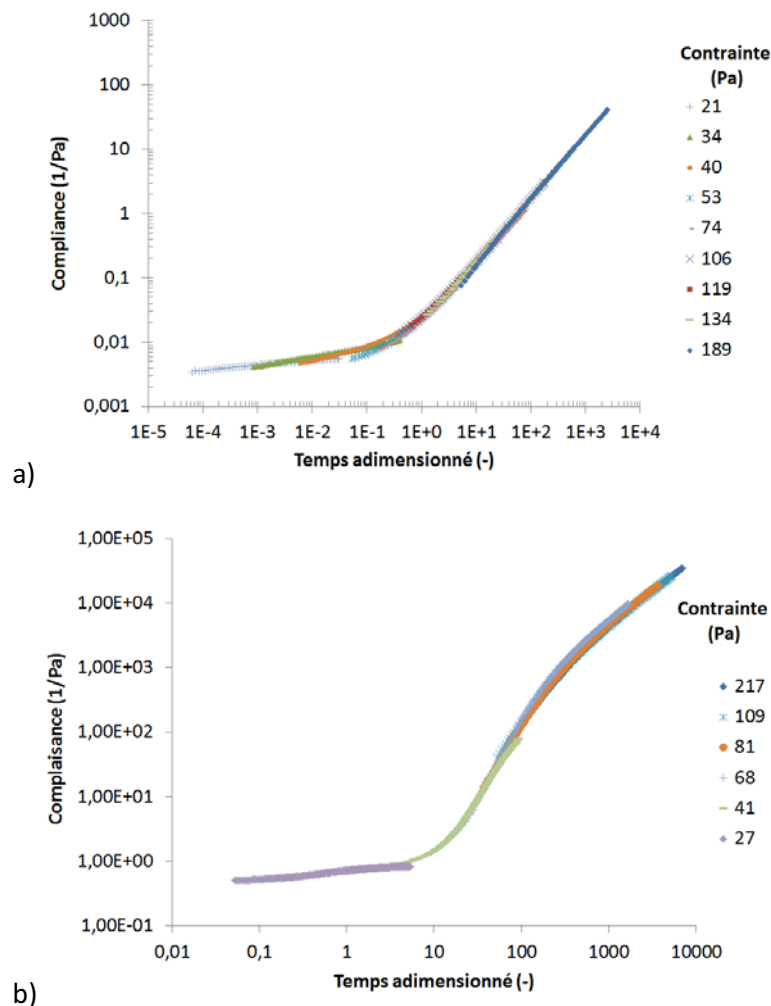


Figure V- 2 : Courbes maitresses de la complaisance en réponse à des essais de fluage sur une large gamme de contraintes, obtenues pour a) le gel de Carbopol et b) la suspension de bentonite

Ces courbes maitresses mettent en évidence l'existence d'un temps caractéristique adimensionné constant pour lequel on passe d'un comportement majoritairement solide à un comportement majoritairement liquide.

$$\frac{t_{carac.}}{t_{adim}(\tau)} = Cste$$

Ainsi, les évolutions du paramètre d'adimensionnement t_{adim} avec la contrainte traduisent directement les évolutions du temps caractéristique du matériau.

Ce temps caractéristique du matériau est associé à une valeur de complaisance critique indépendante de la sollicitation appliquée. Ainsi, quelle que soit la contrainte, pour une même valeur de complaisance, les effets liquides deviennent prédominants devant les effets solides.

On propose alors de décrire le comportement du matériau par deux paramètres principaux : un module élastique G correspondant à l'élasticité maximale du matériau, i.e. lorsqu'il est totalement restructuré, et une viscosité en régime permanent η_{ss} qui dépend de la contrainte imposée au matériau. Ce modèle est analogue à un modèle de Maxwell, dont les paramètres évoluent avec le temps et la sollicitation imposée.

Les évolutions de η_{ss} ont été déterminées expérimentalement par l'analyse des courbes expérimentales de fluage aux temps longs, pour différentes valeurs de contrainte. Ces valeurs sont cohérentes avec la description du comportement de nos deux matériaux en régime permanent par un modèle de type loi de puissance (Figure V- 3).

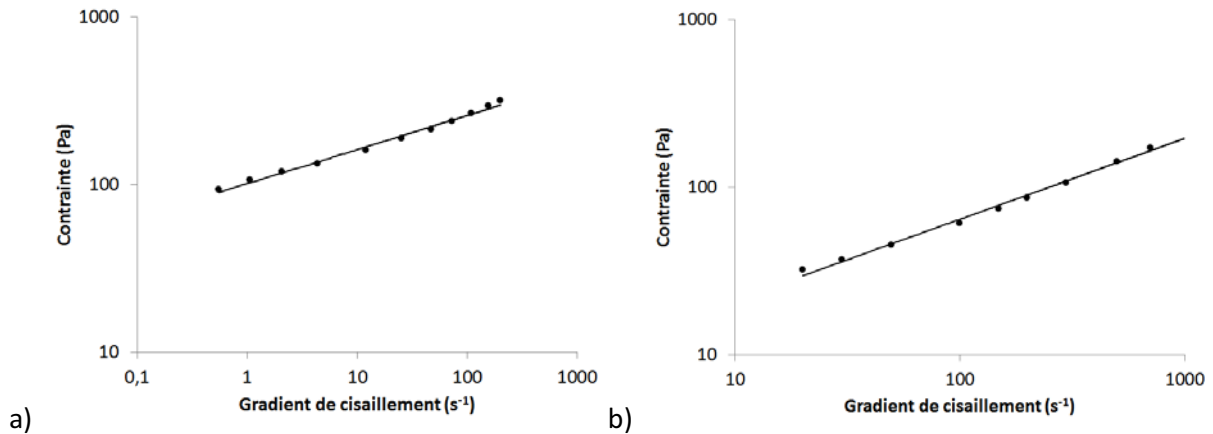


Figure V- 3: Courbes d'écoulement déduites des valeurs de viscosité apparente expérimentales obtenues par l'analyse de courbes expérimentales de fluage aux temps longs pour a) le gel de carbopol et b) la suspension de bentonite. Celles-ci décrivent un comportement en loi de puissance, dont l'indice de puissance vaut a) 0.20 et b) 0.48

Nous avons cependant émis l'hypothèse que la viscosité de nos matériaux devait tendre vers une viscosité infinie aux gradients de cisaillement élevés (§II.2.2.1) à la manière du modèle proposé par Baudez [Baudez, Markis, et al., 2011] puis Farno [Farno, Baudez, et al., 2015]. Ainsi, on a :

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n + \eta_{\infty} \cdot \dot{\gamma}$$

Equation V- 2

Cependant, les valeurs de cisaillement les plus élevées atteintes expérimentalement n'ont pas permis de vérifier cette hypothèse.

Des courbes d'écoulement ont été obtenues par application de rampes de contraintes décroissantes de rampe 2Pa/s sur des suspensions de bentonite de différentes concentrations massiques entre 7% et 10%.

L'adimensionnement des courbes d'écoulement ainsi obtenues a permis d'obtenir une courbe maitresse pour les différentes concentrations testées (Figure V- 4). Ce résultat met en évidence une même forme d'évolution de la contrainte avec le temps de cisaillement pour les quatre concentrations testées. Quelle que soit la concentration, une viscosité de Bingham peut donc être observée aux gradients de cisaillement élevés, confirmant l'hypothèse que nous avons formulée.

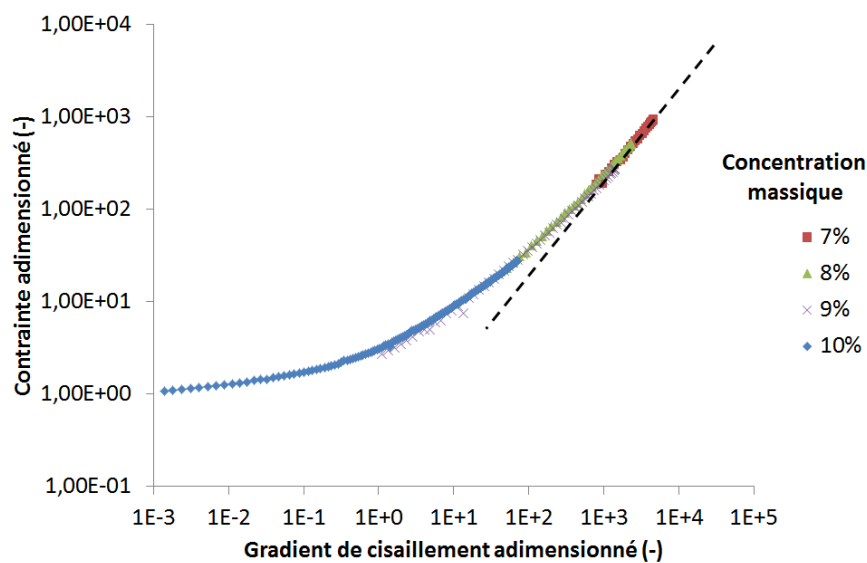


Figure V- 4 : Courbe maitresse obtenue par adimensionnement de courbes d'écoulement de suspensions de bentonite pour différentes concentrations. La courbe en pointillés représente un comportement de type Bingham.

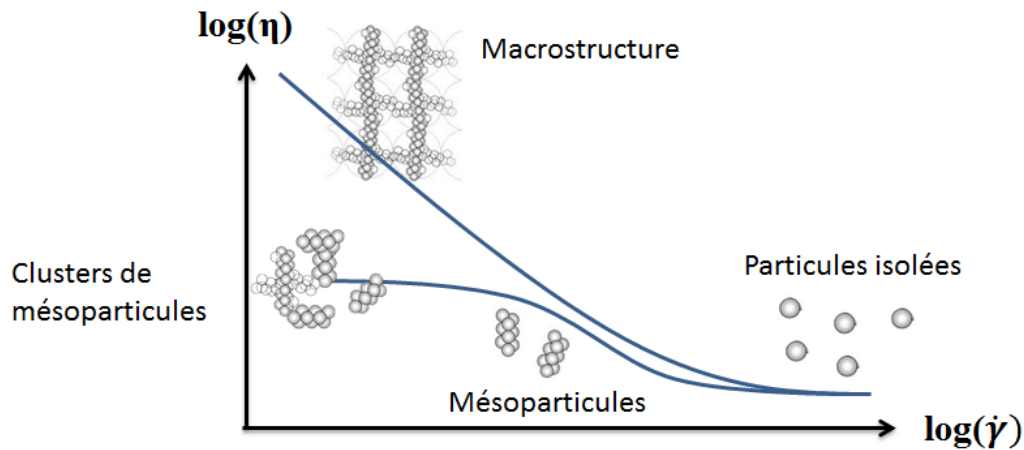
La viscosité en régime permanent de nos matériaux varie donc comme suit :

$$\eta_{ss} = \eta_{\infty} \cdot (1 + K' \cdot \dot{\gamma}^m) \text{ avec } m < 0$$

Equation V- 3

Nous avons de plus mis en évidence (§II.5.3) que le terme pondérant la viscosité infinie pouvait être directement relié à une évolution de la microstructure en régime permanent à partir des résultats obtenus par Masschaele et al. [Masschaele, Fransaer, et al., 2011].

Cette hypothèse rejoint la proposition de Quemada [Quemada, 1998] selon lequel l'évolution de la viscosité avec le gradient de cisaillement résulte uniquement d'une évolution de l'état de structure en régime permanent (Figure II-36).



Rappel de la Figure II- 36 : Interprétation structurale de l'évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement [Quemada, 1998]

Ainsi, les évolutions de la viscosité de nos matériaux en régime permanent peuvent être caractérisées par une viscosité infinie pondérée par une évolution de la structure du matériau selon une loi de puissance du gradient de cisaillement imposé.

Dans le paragraphe IV.2.2.2, nous avons présenté l'évolution du module élastique du matériau en régime permanent en fonction de la contrainte. Lorsque cette contrainte est suffisante, elle est associée, en régime permanent, à un gradient de cisaillement. En modélisant la courbe d'écoulement correspondante par un modèle de Herschel-Bulkley, on peut ainsi tracer l'évolution du module élastique avec le terme en loi de puissance $K \cdot \dot{\gamma}^n$.

Les résultats (Figure V- 6) mettent en évidence le fait que le terme en loi de puissance du modèle de Herschel-Bulkley est directement lié aux évolutions de l'élasticité du matériau.

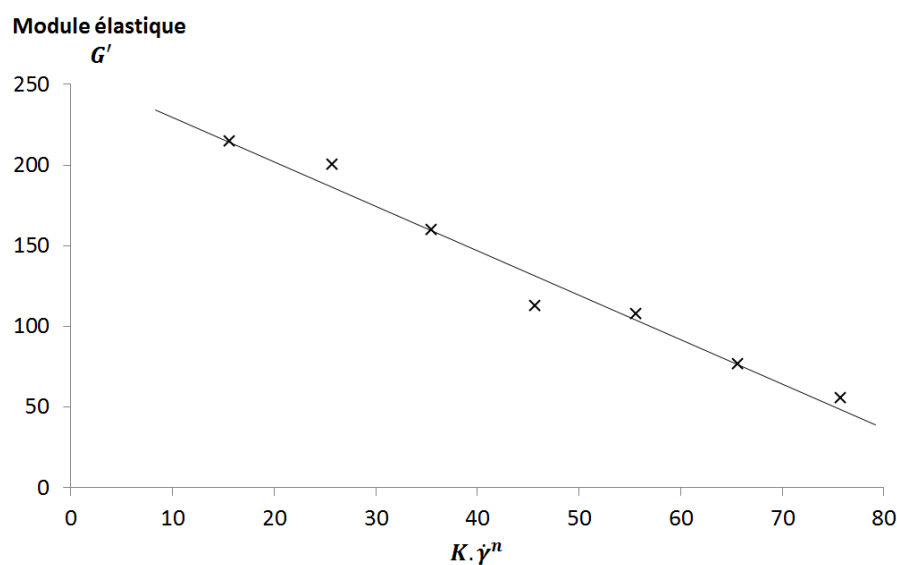


Figure V- 5 : Mise en évidence du fait que l'évolution en loi de puissance du modèle de Herschel-Bulkley est directement liée aux évolutions de l'élasticité du matériau

De même, les évolutions de la viscosité en régime permanent ne permettent pas à elles seules d'expliquer l'observation d'un seuil de contrainte tel que décrit par les modèles de Herschel-Bulkley, de Bingham ou de Baudet (Equation II-8).

L'étude des résultats obtenus par Uhlherr et al. [Uhlherr, Guo, 2005] en réponse à des rampes de contrainte sur le gel de Carbopol a permis de formuler l'hypothèse que le plateau de contrainte en fonction du gradient de cisaillement, correspondant au seuil de contrainte usuel, correspond en fait à l'apparition d'effets élastiques (§II.3.2.2.1).

Les courbes maîtresses de la complaisance obtenues en fluage (Figure V-2) comme par balayage en fréquence à amplitude de cisaillement constante (Figure IV-10 et Figure IV-24) ont permis de mettre en évidence l'existence d'une élasticité résiduelle quelle que soit la sollicitation, ce qui tend à confirmer cette hypothèse.

Si on compare les valeurs du module élastique mesurées en régime permanent pour différentes contraintes (§IV.2.2.2) avec la courbe d'écoulement, on constate l'existence de trois zones :

- Aux contraintes faibles, le module élastique du matériau est à sa valeur maximale, plateau, ce qui laisse penser que le matériau est dans un état totalement restructuré, et qu'un réseau de particules est formé. Dans cette gamme de contraintes, le gradient de cisaillement est nul. Les effets liquides sont négligeables devant les effets solides, et le matériau se comporte macroscopiquement comme un solide.
- Aux contraintes élevées, le module élastique tend vers 0, et la contrainte évolue comme une loi de puissance du gradient de cisaillement, ce que nous avons pu relier à l'existence d'agrégats de particules séparés dont le nombre de particules moyen par agrégat est responsable de l'évolution de la viscosité apparente du matériau [Masschaele, Fransaer, 2011].
- Aux contraintes intermédiaires, le module élastique du matériau évolue de 0 vers sa valeur plateau. Conjointement, la courbe d'écoulement quitte le régime en loi de puissance pour tendre vers la valeur de contrainte seuil. Ainsi, l'écart de la courbe d'écoulement à une simple loi de puissance peut être associé à l'apparition d'effets élastiques non négligeables. On supposera que l'apparition d'un module élastique non nul, puis l'augmentation du module élastique jusqu'à sa valeur plateau, peut être associée à la formation progressive d'un réseau de particules. Masschaele et al. [Masschaele, Fransaer, 2011] ont mis en évidence, pour une suspension modèle, l'existence d'un gradient de cisaillement non nul pour lequel les agrégats de particules n'étaient plus séparés, ce qui confirme notre hypothèse.

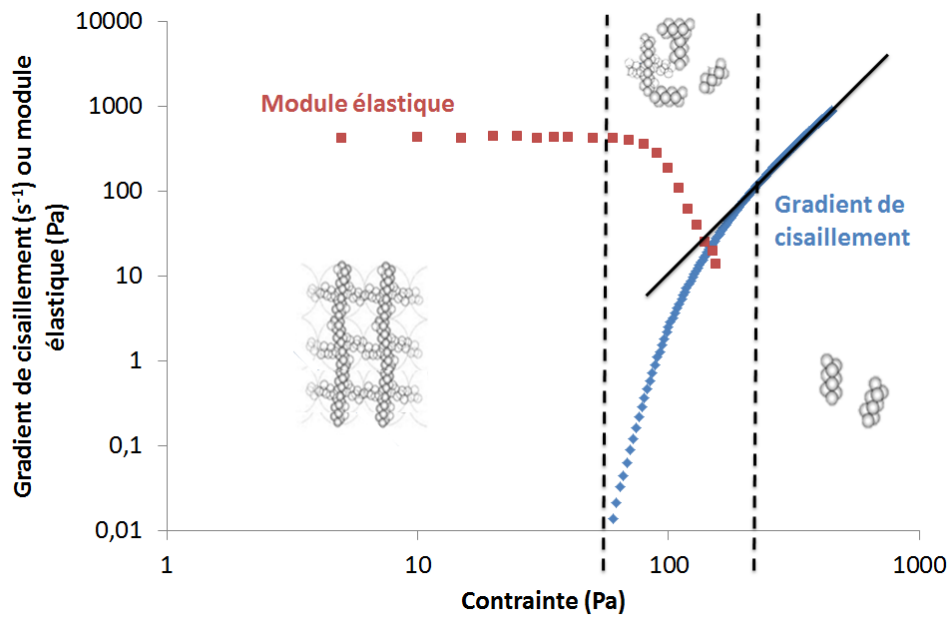


Figure V- 6 : Mise en lien de l'apparition d'un seuil de contrainte en régime permanent avec l'apparition d'effets élastiques.

Par extension, on peut supposer que lorsque la viscosité infinie du matériau est atteinte, la microstructure est totalement cassée et les particules sont isolées.

Ainsi, le modèle de Baudet unifiant le modèle de Bingham et de Herschel-Bulkley sous un même modèle (Equation II-8) traduirait uniquement un comportement Newtonien auquel viennent s'ajouter des effets élastiques (Equation V- 4).

$$\tau = \tau_c + K \cdot \dot{\gamma}^n + \eta_\infty \cdot \dot{\gamma} \Leftrightarrow \tau = f(G) + \eta_\infty \cdot \dot{\gamma}$$

Equation V- 4

Ce résultat implique que le modèle de Herschel-Bulkley ne serait représentatif que des évolutions de l'élasticité du matériau, qui tend effectivement vers zéro aux gradients élevés, comme la viscosité apparente de ce modèle, et qu'un terme Newtonien doit être intégré au modèle pour rendre compte du comportement purement liquide (Figure II-9).

Les notions de thixotropie, de contrainte seuil et même de bifurcation de viscosité sous cisaillement peuvent alors simplement être expliquées par l'existence d'une élasticité résiduelle, constante ou évolutive dans le temps, implicitement liée à la microstructure. Il s'agit alors simplement de s'intéresser à la manière dont les effets élastiques entrent en compétition avec les effets visqueux.

En apparence, cette hypothèse contredit les résultats obtenus dans cette thèse qui a été bâtie sur une décomposition de la déformation en une composante solide et une composante liquide, évoluant toutes deux avec la contrainte et le temps.

Cependant, les paramètres liés à l'évolution de la composante liquide, C et D , ont été construits à partir des évolutions des modules G' et G'' du matériau, directement liés à l'élasticité du matériau. De fait, par construction, l'évolution de la composante liquide est liée à l'évolution de l'élasticité

intrinsèque, qui résulterait uniquement d'une compétition entre structuration et déstructuration du matériau dans le temps sous l'effet de la sollicitation imposée.

Afin de valider cette théorie, il aurait été intéressant de pouvoir observer de manière directe et de pouvoir quantifier les évolutions de la microstructure de nos matériaux sous l'effet de différentes contraintes de cisaillement, tant en régime transitoire qu'en régime permanent.

Cependant, à notre connaissance, aucun résultat expérimental n'existe quant à la visualisation de l'évolution transitoire de la microstructure d'un matériau pâteux sous cisaillement. Une visualisation directe en régime transitoire, telle que réalisé par Masschaele et al. [Masschaele, Fransaer, 2011] en régime permanent sur une suspension modèle, semble difficile à concevoir. En effet, quantifier l'évolution de la microstructure nécessite l'obtention d'une grande quantité de données afin d'obtenir des données statistiquement acceptables. Or la visualisation directe ne pouvait être réalisée que sur une surface réduite, la quantité de données obtenue en transitoire est insuffisante.

Ces travaux ouvrent néanmoins la voie à une nouvelle manière de considérer la thixotropie et la transition solide-liquide des matériaux pâteux.

Références

Baudez, J.C. and Coussot, P. "Rheology of aging, concentrated, polymeric suspensions: Application to pasty sewage sludges". *Journal of Rheology* **45**, 1123-1140 (2001).

Baudez, J.C., Markis, F., Eshtiaghi, N. and Slatter, P. "The rheological behaviour of anaerobic digested sludge". *Water Research* **45**, 5675-5680 (2011).

Caton, F. and Baravian, C. "Plastic behavior of some yield stress fluids : from creep to long-time yield". *Rheologica Acta* **47**, 601-607 (2008).

Farno, E., Baudez, J.C., Parthasarathy, R. and Eshtiaghi, N. "Impact of temperature and duration of thermal treatment on different concentrations of anaerobic digested sludge: Kinetic similarity of organic matter solubilisation and sludge rheology". *Chemical Engineering Journal* **273**, 534-542 (2015).

Masschaele, K., Fransaer, J. and Vermant, J. "Flow induced structure in colloidal gels : direct visualization of model 2D suspensions". *Soft Matter* **7**, 7717-7726 (2011).

Putz, A.M.V., Burghilea, T.I., Putz, A. and Burghilea, T. "The solid-fluid transition in a yield stress shear thinning physical gel". *Rheologica Acta* **48**, 673-689 (2009).

Quemada, D. "Rheological modelling of complex fluids. I. The concept of effective volume fraction revisited". *The European Physical Journal Applied Physics* **1**, 119-127 (1998).

Tabuteau, H., Coussot, P. and Baudez, J.C. "A new approach to the thixotropic behaviour of sewage sludge". *Journal of Residuals Science and Technology* **3**, 233-240 (2006).

Uhlherr, P.H.T., Guo, J., Tiu, C., Zhang, X.M., Zhou, J.Z.Q. and Fang, T.N. "The shear-induced solid-liquid transition in yield stress materials with chemically different structures". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **125**, 101-119 (2005).